

Kombination von Ultraschallspektroskopie und Dilatometrie zur Analyse der Strukturbildung während der Kristallisation von Polymeren unter Druck

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Diplom Physiker Alexander Ohneiser aus Münchberg
Darmstadt 2011 — D17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik

***Kombination von Ultraschallspektroskopie und Dilatometrie zur Analyse der
Strukturbildung während der Kristallisation von Polymeren unter Druck***

Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Darmstadt genehmigte
Dissertation von Diplom Physiker Alexander Ohneiser

Referent: Priv.-Doz. Dr. I. Alig

Korreferent: Prof. Dr. B. Stühn

Tag der Einreichung: 14.12.2010

Tag der Prüfung: 07.02.2011

Die vorliegende Dissertation wurde am
Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt erstellt



Abstract

Isothermal crystallization experiments of isotactic polypropylene at moderate pressure have been carried out using a new measuring cell. By a combination of pressure dilatometry and ultrasound spectroscopy it was able to measure simultaneously specific volume, longitudinal ultrasound velocity and excess attenuation coefficient during glass transition or crystallization. It was shown, that pressure dilatometry as well as ultrasound spectroscopy can be applied to analyse the crystallization process in polymers. Both methods allow detection of fast and very slow crystallization mechanisms and yield comparable results. By means of Hoffman-Lauritzen theory it was shown, that acceleration of crystal growth under the influence of pressure can be attributed to the shift of the characteristic transition temperatures.

In addition to the systematic crystallization experiments the excess attenuation coefficient, which was measured during crystallization from the melt up to the semi-crystalline solid state, was analyzed. It was found, that ultrasound excess attenuation mainly arises from sound scattering at the boundaries of spherulites and because of molecular relaxation processes, which might lead back to the rigid amorphous fraction in between the crystal lamellae.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Physikalische Grundlagen und Charakterisierung der Eigenschaften teilkristalliner Polymere	7
2.1	Hintergrund	7
2.2	Die amorphe Schmelze	9
2.2.1	Viskoelastizität	9
2.2.2	Glasübergang.....	15
2.3	Kristallisationskinetik.....	19
2.3.1	Keimbildung.....	19
2.3.2	Kristallwachstum	24
2.3.3	Zeitentwicklung des Kristallisationsgrades	30
2.4	Morphologie teilkristalliner Polymere.....	34
2.4.1	Geometrie der Kristallzelle.....	35
2.4.2	Lamellenkristall	36
2.4.3	Sphärolithische Überstruktur	38
2.5	Einfluss des Drucks auf Morphologie und Kristallisationskinetik.....	40
2.6	Schallausbreitung in teilkristallinen Polymeren	47
2.6.1	Grundlagen der Schallausbreitung in viskoelastischen Medien	47
2.6.2	Ultraschalldämpfung in teilkristallinen Polymeren.....	53

3	Experimentelle Methoden zur Charakterisierung teilkristalliner Polymere	65
3.1	Ultraschallspektroskopie	65
3.1.1	Hintergrund	65
3.1.2	Messprinzip	66
3.2	Druckdilatometrie.....	69
3.3	pvT-Ultraschall-Spektroskopie.....	74
3.3.1	Experimenteller Aufbau des pvT-US-Spektroskops	79
3.3.2	Datenerfassung und Kalibration.....	82
3.4	Weitere Methoden	85
3.4.1	Dynamische Differenz-Kalorimetrie	85
3.4.2	Polarisationsmikroskopie	86
3.4.3	Röntgenstrukturanalyse	87
3.4.4	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse	89
4	Charakterisierung des Probensystems.....	91
4.1	Hintergrund	91
4.2	Chemische Charakterisierung.....	93
4.3	Physikalische Charakterisierung	96
4.3.1	Bestimmung der druckabhängigen Vogel-Temperatur	97
4.3.2	Bestimmung der druckabhängigen Gleichgewichtsschmelztemperatur	103
4.3.3	Ermittlung der Lamellendicke	109
4.3.4	Bestimmung des Kristallisationsgrades und der Phasenzusammensetzung ...	114
4.3.5	Messung der mittleren Sphärolithradien und Bestimmung der Keimdichte...	120

4.3.6	Thermo-mechanisches Relaxationsverhalten im teilkristallinen Zustand	123
5	Experiment zur Untersuchung der Kristallisationskinetik unter Druck	129
5.1	Prinzip des Drucksprungexperiments.....	129
5.2	Probenpräparation und Durchführung.....	131
5.3	Voruntersuchungen zur Homogenität der auskristallisierten Proben	133
6	Ergebnisse und Diskussion der Ultraschall- und pvT-Untersuchungen zur Kristallisationskinetik.....	137
6.1	Beschreibung eines Musterexperiments.....	137
6.1.1	Zeitentwicklung der Messgrößen.....	137
6.1.2	Ableitung kinetischer Parameter	139
6.2	Übergangshalbwertszeiten und Sphärolithfüllgrad	147
6.3	Radiale Sphärolithwachstumsrate.....	152
6.4	Erweiterte Lauritzen-Hoffman Analyse	154
7	Analyse des Ultraschalldämpfungsverhaltens	159
7.1	Ultraschalldämpfung im teilkristallinen Festkörper	159
7.2	Ultraschalldämpfung während der Kristallisation.....	170
8	Zusammenfassung.....	177
	Anhang.....	181
	Literaturverzeichnis.....	189

1 Einleitung

Die Frage nach dem Kristallisationsverhalten von flexiblen Polymeren ist ein fundamentales Problem und stellt nach wie vor ein aktives Forschungsfeld der Polymerphysik dar. Trotz enormer Anstrengungen während der letzten Jahrzehnte bleiben viele Fragestellungen unbeantwortet. Besonders die frühe Phase der Kristallisation, die Anwendbarkeit von thermodynamischen Konzepten sowie morphologische Aspekte werden weiterhin kontrovers diskutiert.

Nach dem klassischen Bild von Lauritzen und Hoffman erfolgt die Ausbildung einer lamellaren Kristallstruktur durch Faltung der Polymerketten in einem zweistufigen Nukleations- und Wachstumsprozess. Demgegenüber steht ein Modell von Strobl, welches die Kristallisation als einen mehrstufigen Vorgang beschreibt. Wobei zuerst mesomorphe Strukturen aus nicht vollständig gestreckten und rückgefalteten Ketten entstehen, die im zweiten Schritt granulare, blöckchenartige Strukturen bilden. Diese verschmelzen schließlich zu einer homogenen Kristalllamelle. Andere Autoren befürworten hingegen die spinodal-unterstützte Polymerkristallisation. Hierbei bilden sich zuerst Tröpfchen aus nematisch geordneten Kettensegmenten, welche durch mehrstufige Entmischungsprozesse in eine lamellare Kristallstruktur übergehen. Bisher konnte dieser Disput über den grundlegenden Mechanismus der Polymerkristallisation jedoch noch nicht beigelegt werden.

Zudem zeigt eine Reihe von Arbeiten zur Morphologie von Polymerkristallen, dass die klassische Vorstellung eines Zweiphasensystems aus kristallinen Lamellen und rein amorphen Zwischenräumen aufgegeben werden muss. Im 3-Phasen-Stapelmodell wird der Übergangsbereich zwischen Kristalllamelle und Schmelze, welcher die Rückfaltungen einer Kette in die Lamelle sowie Kettenverschlaufungen und nicht kristallisierbare Kettensegmente beinhaltet, als steif amorpher Bereich angesehen. Dieser, als „rigid amorphous fraction“ bezeichnete Anteil beträgt bei teilkristallinen Polymeren bis zu 30% des Gesamtvolumens und zeigt bei entsprechenden Temperaturen das Relaxationsverhalten einer glasartig erstarrten Schmelze.

Polymerkristalle offenbaren eine überaus vielfältige, hierarchische Strukturierung, deren spezifische Ausprägung abhängig von der Kettengestalt des Polymeren sowie den Kristallisationsbedingungen ist. Ebenso ist die Kinetik der Phasenumwandlung wesentlich durch die chemische Struktur des Polymers und durch die Prozessparameter festgelegt, welche von Temperatur und Druck abhängen. Andere Faktoren, wie beispielsweise die Orientierung der Polymerketten durch Scherfelder, haben ebenfalls großen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten.

Besonders im Hinblick auf die Verarbeitung von Polymeren und daraus resultierende thermo-mechanische Eigenschaften ist die Kenntnis der Einflüsse von Temperatur und Druck auf das Kristallisationsverhalten unabdingbar. Insbesondere sind das Verständnis der zugrundeliegenden Strukturbildungsprozesse sowie die daraus resultierende Morphologie von essenzieller Bedeutung für das Design neuer Hochleistungswerkstoffe. Außerordentlich bedeutsam ist hierbei auch das Studium der steif amorphen Phase.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, zu einer Vertiefung des Verständnisses der Kristallisation von Polymeren beizutragen. Hierzu wird in zeitaufgelösten Experimenten das Kristallisationsverhalten von isotaktischem Polypropylen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck untersucht. Den Schwerpunkt bilden hierbei isotherme Drucksprungexperimente mit einer neuartigen Messzelle, die Ultraschallspektroskopie und Druckdilatometrie in einem Aufbau kombiniert. Beide Methoden können Zustandsänderungen des Probenmaterials detektieren und ermöglichen somit eine zeitaufgelöste Analyse des Kristallisationsvorganges. Weiterhin soll anhand des Vergleiches mit simultanen dilatometrischen Messungen die Eignung der Ultraschallspektroskopie zur physikalischen Charakterisierung und zur Verfolgung der Polymerkristallisation aufgezeigt werden. Neben den systematischen Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Kristallisationskinetik sollen die theoretischen Beiträge zur Ultraschalldämpfung in teilkristallinen Polymeren mit experimentellen Daten verglichen werden. Hierbei sollen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgezeigt und der Einfluss der steif amorphen Phase auf das Ultraschalldämpfungsverhalten untersucht werden.

Im Gegensatz zur zeitaufgelösten Kalorimetrie sind durch die Kombination von Ultraschallspektroskopie und Druckdilatometrie sowohl schnelle als auch sehr langsame Kristallisationsvorgänge erfassbar, da die Messgrößen beider Methoden akkumulativ sind. Die Ultraschallspektroskopie ist sensitiv auf molekulare Relaxationsprozesse und erfasst überdies die Streubeiträge charakteristischer Strukturen in teilkristallinen Polymeren. Im Vergleich zu klassischen mechanischen Relaxationsmethoden, wie der dynamisch-mechanischen Analyse, kann sich der Frequenzbereich von Ultraschallexperimenten je nach verwendeter Technik von einigen Kilohertz bis zu Frequenzen im Gigahertz-Bereich erstrecken. Aufgrund der starken Dämpfung bei hohen Frequenzen werden zur Untersuchung von Polymeren zumeist Frequenzen im Megahertz-Bereich verwendet. Darüber hinaus verursachen die niedrigen Amplituden der Ultraschallwellen nur eine minimale Störung der Proben während des Messvorgangs. Bei der dynamisch-mechanischen Analyse hingegen sind die Amplituden erheblich größer, sodass Phänomene wie scherinduzierte Kristallisation auftreten können. Ein entscheidender Vorteil der Ultraschallspektroskopie gegenüber optischen Streumethoden besteht in der Anwendbarkeit bei nicht optisch transparenten Proben. Dies erlaubt auch Untersuchungen bei Partikelkonzentrationen von deutlich über einem Volumenprozent, welche in der Praxis häufig anzutreffen sind. Ein weiterer Vorteil der Ultraschallmesstechnik ist ihre Robustheit und technische Reife, wodurch diese selbst bei hohen thermischen sowie mechanischen Belastungen, wie sie in der Kunststoffverarbeitung auftreten, gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Trotz der genannten Vorteile der Ultraschallspektroskopie nimmt diese bis heute eine eher untergeordnete Rolle in der physikalischen Charakterisierung von Polymeren ein. Dies gilt insbesondere für die Untersuchung teilkristalliner Polymersysteme.

Das Ultraschalldämpfungsverhalten in teilkristallinen Polymersystemen ist äußerst komplex und wird hauptsächlich durch Relaxations- sowie Streubeiträge dominiert. Zur Interpretation der gemessenen Dämpfungsspektren, welche zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beitragen, müssen daher weitere Standardmethoden der Polymerforschung, wie Differentialkalorimetrie, Polarisationsmikroskopie, Röntgenstrukturanalyse und dynamisch-mechanische Thermoanalyse herangezogen werden. Die physikalische

Charakterisierung der Proben liefert überdies wichtige Parameter zur Analyse der Kristallisationskinetik.

Dementsprechend ist der Aufbau der Arbeit angelegt: Zu Beginn werden die theoretischen Grundlagen zur Strukturbildung und den Eigenschaften teilkristalliner Polymere bereitgestellt. Hierbei werden zunächst das viskoelastische Verhalten und Relaxationsprozesse erläutert. Anschließend werden die Kristallisation von Polymeren und daraus resultierende Strukturen beschrieben. Nach der Diskussion des Druckeinflusses auf Kristallisationskinetik und Morphologie werden die Grundlagen der Schallausbreitung in teilkristallinen Polymeren dargelegt.

Im darauf folgenden Methodenkapitel werden die verwendeten experimentellen Techniken vorgestellt. Dabei wird insbesondere die Ultraschallspektroskopie detaillierter betrachtet. Weiterhin werden der Aufbau und die Funktionsweise des neuartigen pvT-Ultraschall-Spektroskops beschrieben.

Das nächste Kapitel beinhaltet die Charakterisierung des Probensystems. Neben den chemischen Merkmalen des untersuchten Polymers werden darin vor allem die physikalischen Eigenschaften der unter Druck auskristallisierten Proben analysiert. In diesem Kontext kann auch der Einfluss der Kristallisationsbedingungen auf die resultierende Morphologie diskutiert werden. Desweiteren werden hierin die Druckabhängigkeit der charakteristischen Übergangstemperaturen bestimmt sowie das thermo-mechanische Relaxationsverhalten des teilkristallinen Festkörpers erörtert.

Danach erfolgt die Beschreibung der durchgeführten Drucksprungexperimente. Hierbei werden zunächst das Prinzip des Experiments und die Vorgehensweise erläutert. Anschließend werden die angestellten Voruntersuchungen dargestellt.

Im darauf folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der simultanen Ultraschall- und pvT-Untersuchungen zur Kristallisationskinetik aufbereitet und kritisch diskutiert. Einen Schwerpunkt bilden hierbei die Gegenüberstellung der Ergebnisse von Druckdilatometrie und Ultraschallspektroskopie sowie die Analyse der Kristallisationskinetik.

Abschließend wird das Ultraschalldämpfungsverhalten im teilkristallinen Festkörper sowie während der Kristallisation analysiert. Zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen werden die Dämpfungsspektren durch eine Superposition unabhängiger Dämpfungsbeiträge angepasst, wobei die Berechnung der einzelnen Beiträge im Wesentlichen auf den Ergebnissen der physikalischen Charakterisierung beruht.

2 Physikalische Grundlagen und Charakterisierung der Eigenschaften teilkristalliner Polymere

2.1 Hintergrund

Polymere sind langkettige Makromoleküle, welche je nach chemischer Grundstruktur und makromolekularem Aufbau zur Ausbildung von Kristallen fähig sind. Eine wichtige Voraussetzung zur Ausbildung einer dreidimensional geordneten Struktur ist ein einheitlicher molekularer Aufbau der Polymerkette, sodass zumindest eine eindimensionale, periodische Ordnung entlang der Kette realisiert werden kann. Dies setzt unter anderem einen stereochemisch einheitlichen Aufbau des Makromoleküls hinsichtlich der Taktizität voraus (siehe Kapitel 4).

Die Kristallisation von Polymeren kann bereits während der Polymerisation, im gelösten Zustand oder aus der Schmelze erfolgen. Hierbei sind Phasenumwandlungskinetik sowie die resultierende Morphologie neben der chemischen Struktur, im Wesentlichen durch die Prozessparameter Temperatur und Druck festgelegt (siehe Kapitel 2.3, 2.4 und 2.5). Andere Faktoren, wie Molmassenverteilung oder die Orientierung der Polymerketten durch Scherfelder haben einen ebenso großen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten, sollen jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet werden.

Analog zu niedermolekularen Substanzen, kann die Kristallisation von Polymeren [1] als Phasenübergang 1. Ordnung klassifiziert werden. Dieser wird jedoch stark von der molekularen Dynamik der polymeren Schmelze sowie durch Transportprozesse beeinflusst, wodurch der Übergang von der flüssigen Schmelze zum teilkristallinen Festkörper Merkmale eines sogenannten „verschmierten“ Phasenübergangs aufweist. Abbildung 1 enthält das Schema eines Zustandsdiagramms für das Abkühlen einer polymeren Schmelze. Die durchgezogene Linie zeigt das Verhalten eines glasbildenden Polymers, welches bei der Glasübergangstemperatur T_g die Gleichgewichtslinie verlässt. Die gepunktete Linie stellt eine

ideale Kristallisation dar. Die Strich-Punkt-Linie zeigt den verschmierten Übergang einer realen Polymerkristallisation.

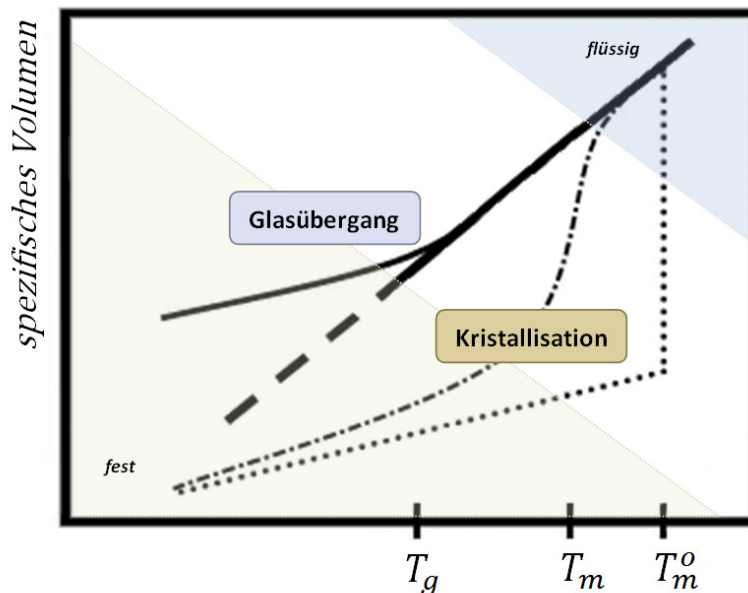


Abbildung 1: Mögliche Übergänge beim Abkühlen einer polymeren Schmelze (Zustandsdiagramm)

Im Allgemeinen lässt sich der Kristallisationsprozess in Keimbildung, Kristallwachstum (Primärkristallisation) und Perfektionierung (Sekundärkristallisation) der gewachsenen Struktur [2] unterteilen.

Während bei niedermolekularen Stoffen ein sehr hoher Grad an Kristallinität und Perfektion im kristallinen Aufbau erreicht wird, verfügen teilkristalline Polymerkörper über einen bedeutenden Anteil an amorphen Bereichen [3]. Dies ist auf die Kettengestalt der Makromoleküle zurückzuführen, welche den Aufbau idealer Kristalle sterisch behindert und Diffusionsvorgänge erschwert.

In der ruhigen Schmelze liegen die Makromoleküle als statistische Knäuel vor, die, abhängig vom Molekulargewicht, eine Vielzahl von Verschlaufungen, sogenannte „Entanglements“ [4] aufweisen. Dies behindert zusätzlich die Ausbildung geordneter Strukturen.

Zum Verständnis der Polymerkristallisation sowie der Eigenschaften teilkristalliner Festkörper muss neben der Thermodynamik der Kristallisation auch die molekulare Dynamik der amorphen Bereiche einbezogen werden. Die Ausführungen hierzu beziehen sich im Wesentlichen auf Darstellungen von Gedde [33] und Strobl [73].

2.2 Die amorphe Schmelze

In den folgenden Abschnitten werden grundlegende mechanische Eigenschaften polymerer Materialien sowie das Relaxationsverhalten der Schmelze bzw. der amorphen Bereiche innerhalb teilkristalliner Polymere dargestellt.

2.2.1 Viskoelastizität

Polymere Schmelzen und Festkörper verhalten sich viskoelastisch. Demnach zeigen sie sowohl viskose Eigenschaften einer Flüssigkeit als auch elastische Eigenschaften eines Festkörpers.

Unterwirft man eine viskoelastische Probe einer plötzlich angelegten mechanischen Spannung σ , kann die resultierende Deformation als Funktion der Zeit im sogenannten Kriechexperiment verfolgt werden.

Setzt man die Probe hingegen einer konstanten mechanischen Deformation γ aus, kann die zeitliche Änderung der Spannung in der Probe verfolgt werden. Zur Durchführung dynamischer Relaxationsexperimente bieten sich sensitive Methoden, wie etwa die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) (siehe Kapitel 3.4.4) oder die Fouriertransformations-Ultraschallspektroskopie (FT-US) (siehe Kapitel 3.1) an.

Bei eindimensionaler Scherdeformation eines Körpers (siehe Abbildung 2) ist die Scherung γ über den Scherwinkel α definiert als:

$$\gamma = \tan(\alpha) \quad (1)$$

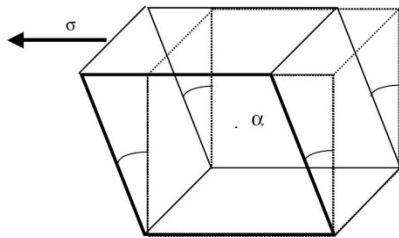


Abbildung 2: Scherdeformation eines Körpers

Die Grenzfälle für die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften eines viskoelastischen Materials sind die Newtonsche Flüssigkeit und der ideal elastische Hookesche Körper.

Handelt es sich um einen ideal elastischen Körper, gilt das Hookesche Gesetz. Hier ist die Scherspannung σ proportional zu der durch sie hervorgerufenen Scherung γ :

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t) \quad (2)$$

Die Proportionalitätskonstante ist der sogenannte Schubmodul G .

Für eine viskose Flüssigkeit gilt dagegen das Newtonsche Gesetz:

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (3)$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen Scherspannung σ und Scherrate $\dot{\gamma}$ ist die Viskosität η der Flüssigkeit.

Zur phänomenologischen Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren wurden verschiedene mechanische Modelle entwickelt, die aus Kombinationen von elastischen Federn und viskosen Dämpfern zusammengesetzt sind (Beispiele siehe Abbildung 3).

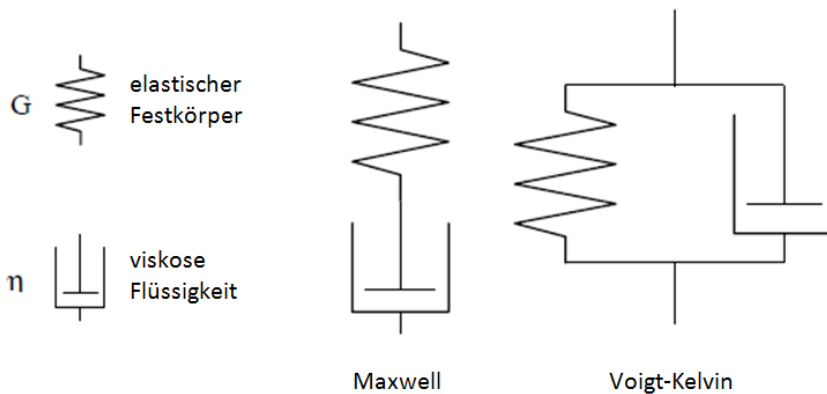


Abbildung 3: Maxwell und Voigt-Kelvin-Modell

Hierbei gehorchen die Federn dem Hooke'schen Gesetz und die Dämpfer dem Newton'schen Gesetz. Die einfachsten Modelle, das Maxwell-Modell und das Voigt-Kelvin-Modell sind jeweils aus einer Feder und einem Dämpfer zusammengesetzt. Dabei sind die Elemente beim Maxwell-Modell in Reihe und beim Voigt-Kelvin-Modell parallel angeordnet.

Das Maxwell-Modell kann das Spannungsrelaxationsverhalten von Polymeren prinzipiell richtig wiedergeben. Hierbei liegt die Gesamtspannung an jedem der beiden Elemente an ($\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$, mit den Indizes 1: Feder, 2: Dämpfer). Es folgt:

$$\sigma = G \cdot \gamma_1 = \eta \cdot \dot{\gamma}_2 \quad (4)$$

Die Gesamtdeformation ergibt sich aus der Addition der Einzelscherungen ($\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$). Daraus resultiert:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (5)$$

Im klassischen Relaxationsexperiment ist $\dot{\gamma} = 0$, somit folgt:

$$\frac{\dot{\sigma}}{\sigma} = -\frac{G}{\eta} \quad (6)$$

Durch Integration erhält man schließlich:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{G}{\eta} \cdot t\right) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \text{ mit der Relaxationszeit } \tau = \eta/G. \quad (7)$$

Im dynamisch-mechanischen Experiment wird die Probe einer sinusartigen, periodischen Scherbeanspruchung ausgesetzt. Hier kann im linearviskoelastischen Fall eine Antwort beobachtet werden, welche der Störung mit einer Phasenverschiebung δ hinterherläuft.

Aus einer periodischen Scherung $\gamma^* = \gamma_0 \cdot \exp(-i\omega t)$ mit der Winkelfrequenz ω folgt eine periodische Spannung $\sigma^* = \sigma_0 \cdot \exp(-i(\omega t + \delta))$ und somit ein komplexwertiger, frequenzabhängiger Schubmodul:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \exp(i\delta) \quad (8)$$

Mit der Eulerschen Formel $\exp(i\delta) = \cos(\delta) + i \cdot \sin(\delta)$ erhält man durch Koeffizientenvergleich:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad (9)$$

und

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad (10)$$

Aus dem Verhältnis von Real- und Imaginärteil des komplexen Moduls ergibt sich die Phasenverschiebung zwischen Anregung des Systems und Reaktion:

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\delta) \quad (11)$$

Analog zur Zeitabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften im Relaxationsversuch, lassen sich die komplexen Moduln als Funktion der Frequenz darstellen. Aus Gleichung (5) und dem komplexen Ansatz für die Spannung $\sigma^* = \sigma_0 \cdot \exp(i\omega t)$ folgt im Maxwell-Modell:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) = G_i \cdot \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (12)$$

Eine Aufspaltung in Real- und Imaginärteil liefert:

$$G'(\omega) = G_i \cdot \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (13)$$

$$G''(\omega) = G_i \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (14)$$

Der schematische Verlauf von $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

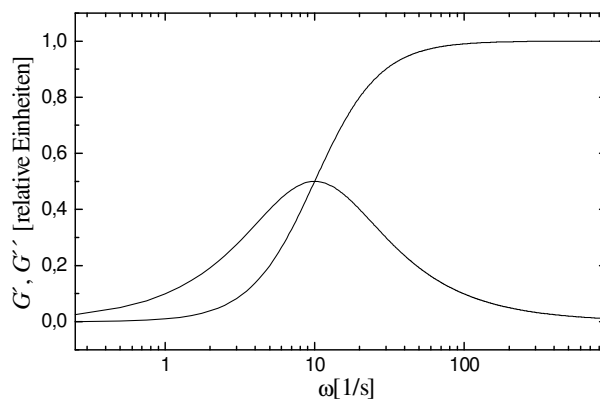


Abbildung 4: Nach Gleichungen (13) und (14) berechnete Frequenzabhängigkeit der Anteile des komplexen Schubmoduls

Relaxationsprozesse können durch verschiedene Modellfunktionen beschrieben werden. Die einfachste Beschreibung eines Relaxationsprozesses ist die sogenannte Debye-Relaxation, welche den Prozess in der Zeitdomäne durch ein einfaches exponentielles Zerfallsgesetz wiedergibt:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (15)$$

φ_0 ist die Amplitude und $\varphi(t)$ ist eine allgemeine, normierte Relaxationsfunktion.

Solche idealen Zerfalls- bzw. Relaxationsprozesse, wie sie der Debyeansatz beschreibt, können in der Regel an realen Systemen nicht beobachtet werden. Vielmehr muss von einem Relaxationszeitspektrum ausgegangen werden. Zur Analyse der Frequenzabhängigkeit von Relaxationsprozessen wird die Relaxationsfunktion fouriertransformiert. Kann hierzu keine geschlossene analytische Lösung gefunden werden, müssen numerische Methoden eingesetzt werden. Die empirische Funktion von Havriliak und Negami (HN) [5] kann beispielsweise das beobachtete Verhalten am Glasübergang sehr gut wiedergeben:

$$N_{HN}(\omega) = \frac{1}{[1 + (i \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha]^\gamma} \quad (16)$$

Die Exponenten α und γ sind Parameter, welche die Form des Verlustmaximums widerspiegeln, wobei α die Verbreiterung und γ eine Asymmetrie des Spektrums beschreibt. Ihr Wertebereich liegt zwischen 0 und 1 ($0 < \alpha, \gamma \leq 1$). Obwohl ursprünglich für dielektrische Relaxationen entwickelt, eignet sich die HN-Funktion auch zur Analyse des dynamisch-mechanischen Verhaltens von Polymeren am Glasübergang. Hier ist die Glasübergangszone durch einen starken Abfall des Speichermoduls $G'(\omega)$ sowie durch ein Maximum des Verlustmoduls $G''(\omega)$ und des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ charakterisiert. Die Relaxationszeit ist mit der Frequenz f_{max} , bei welcher das Verlustmaximum auftritt, über die Beziehung $f_{max} = (2\pi \cdot \tau)^{-1}$ verknüpft.

Formal kann der komplexe Schubmodul mittels der HN-Funktion folgendermaßen dargestellt werden:

$$G^* = G_\infty + (G_0 - G_\infty) \cdot \frac{1}{[1 + (i \cdot \omega \cdot \tau)^\alpha]^\gamma}, \quad (17)$$

mit dem relaxierten Modul G_0 für $\omega \rightarrow 0$ und dem nicht-relaxierten Modul G_∞ für $\omega \rightarrow \infty$.

Die Zerlegung des komplexen Schubmoduls in Real- und Imaginärteil liefert:

$$G' = G_\infty + (G_0 - G_\infty) \cdot \frac{\cos(\gamma \cdot \vartheta)}{\left[1 + 2 \cdot \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right) + \omega^{2\alpha} \cdot \tau^{2\alpha}\right]^{\gamma/2}}, \quad (18)$$

und

$$G'' = (G_\infty - G_0) \cdot \frac{\sin(\gamma \cdot \vartheta)}{\left[1 + 2 \cdot \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right) + \omega^{2\alpha} \cdot \tau^{2\alpha}\right]^{\gamma/2}}, \quad (19)$$

mit

$$\vartheta = \tan^{-1} \left(\frac{\omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \sin\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right)}{1 + \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right)} \right) \quad (20)$$

2.2.2 Glasübergang

Beim Abkühlen einer Polymerschmelze nimmt das spezifische Volumen aufgrund eines endlichen thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten β stetig ab (siehe Abbildung 1). Sofern die Kristallisation, bedingt durch die chemische Struktur des Polymers oder durch eine hohe Kühlrate, unterbunden ist, kommt es bei zunehmender Unterkühlung zum Einfrieren thermisch aktivierter Freiheitsgrade auf molekularer Ebene. Dies behindert Konformationsänderungen oder Umordnungsprozesse der Polymerketten.

Diffusionsvorgänge, welche eine gewisse molekulare Beweglichkeit voraussetzen, werden bei sinkender Temperatur ebenfalls stark unterdrückt. Dies äußert sich durch eine drastische Zunahme der Relaxationszeit τ der molekularen Umlagerungen und makroskopisch durch das Ansteigen der Viskosität η . Bei der Temperatur T_g ist die Relaxationszeit des Systems zu groß, um auf eine vorgegebene Kühlrate zu reagieren, woraufhin der Gleichgewichtszustand verlassen wird und das Material glasartig erstarrt (vgl. Abbildung 1).

Rheologisch wird die Glasübergangstemperatur T_g vielfach als diejenige Temperatur definiert, bei der die Schmelze bzw. das amorphe Material eine Viskosität von $\eta \sim 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ erreicht. Für die Relaxationszeit ergibt sich nach dieser Definition ein typischer Wert von etwa $\tau \sim 100 \text{ s}$. Im Bereich des Glasübergangs ändern sich neben den mechanischen auch andere Materialeigenschaften. Wärmekapazität, Kompressibilität und thermische Ausdehnung zeigen beim Glasübergang sprunghafte Änderungen, was auf einen Phasenübergang 2. Ordnung schließen lässt. Dennoch kann der Glasübergang nicht als Phasenübergang klassifiziert werden, da der Glaszustand keinen Gleichgewichtszustand im thermodynamischen Sinne darstellt. Der Glasübergang unterscheidet sich daher in vielerlei Hinsicht von thermodynamischen Prozessen, die in einem stabilen thermodynamischen Gleichgewicht enden.

Neben kinetischen oder thermodynamischen Theorien [6,7,8,9] existiert mit der Freien-Volumen-Theorie nach Cohen und Turnbull [10] ein sehr anschauliches mikroskopisches Modell zum Glasübergang.

Die Grundidee ist hierbei die Einführung eines mittleren freien Volumens \bar{V}_f , welches kooperative Segmentbewegungen der Polymerketten ermöglicht. Beim Glasübergang unterschreitet dieses Volumen einen kritischen Wert, kooperative Bewegungen frieren ein und das System erstarrt glasartig. Dieser Effekt ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt.

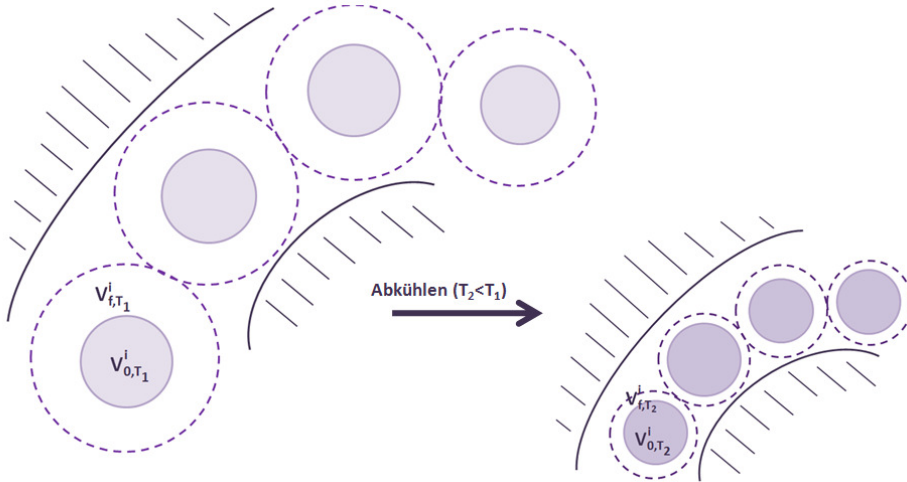


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Abnahme des fraktionellen freien Volumens beim Abkühlen einer Polymerschmelze

Das Gesamtvolumen V des Systems ergibt sich aus der Addition des temperaturunabhängigen Van-der-Waals-Eigen Volumens der Makromoleküle $V_0 \sim \sum_i V_0^i$ und des freien Volumens $\bar{V}_f \sim \sum_i V_f^i$ zwischen den Molekülen:

$$V(T) = V_0(T) + \bar{V}_f(T) \quad (21)$$

Beim Annähern an die Vogel-Temperatur T_∞ , die bei Polymeren etwa 50 K unter der thermischen Glas temperatur T_g liegt, strebt das fraktionelle freie Volumen $\bar{V}_f^*(T) = \frac{\bar{V}_f(T)}{V_0(T) + \bar{V}_f(T)}$ gegen null (siehe Abbildung 5).

Dabei unterliegt das freie Volumen einer Verteilung und kann somit lokal variieren. Mit dem Ausdehnungskoeffizienten β_f ergibt sich folgender temperaturabhängiger Ansatz:

$$\bar{V}_f \propto \begin{cases} \beta_f \cdot (T - T_\infty), & T \geq T_\infty \\ 0, & T < T_\infty \end{cases} \quad (22)$$

Eine Umlagerung kann nur stattfinden, wenn ein Molekül genügend Platz hat. Das lokale freie Volumen V_f^i überschreitet in diesem Fall einen kritischen Wert. Die Rate R der

Molekülumlagerungen ergibt sich aus dem Anteil an Plätzen, deren freies Volumen größer ist als das kritische freie Volumen V_f^* :

$$R \propto \int_{V_f^*}^{\infty} \frac{1}{\bar{V}_f} \cdot \exp\left(-\frac{V_f}{\bar{V}_f}\right) dV_f = \exp\left(-\frac{V_f^*}{\bar{V}_f}\right) \quad (23)$$

Mit der Annahme, dass sich die Relaxationszeit $\tau = \eta/G$ invers proportional zur Umlagerungsrate R verhält, folgt unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des freien Volumens schließlich:

$$\tau \sim 1/R \propto \exp\left(\frac{V_f^*}{\beta_f \cdot (T - T_{\infty})}\right) \quad (24)$$

Dieses Ergebnis stellt eine Gleichung vom Vogel-Fulcher-Tammann-Typ dar, welche das Verhalten der Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Temperatur in der Region des Glasübergangs beschreibt.

In einer Vielzahl von Polymersystemen lassen sich verschiedene Relaxationsprozesse beobachten, welche in molekularen Umlagerungs- und Fließprozessen begründet sind. Zur Unterscheidung werden die einzelnen Relaxationsbereiche beginnend bei hohen Temperaturen mit α , β , γ etc. durchnummeriert. Im Allgemeinen wird die sogenannte α -Relaxation als Hauptrelaxation oder Glasübergang bezeichnet und beschreibt das Einfrieren von Fließvorgängen in der amorphen Schmelze. Die Nebenrelaxationen (β , γ etc.) spiegeln das Einfrieren weiterer Freiheitsgrade der Polymerkette, wie etwa Seitengruppenrotationen, wider. Während die Temperaturabhängigkeit der Nebenrelaxationen einem Arrhenius-Gesetz gehorcht, wird die Relaxationszeit τ beim Glasübergang durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT)[11,12] beschrieben:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{C}{T - T_{\infty}}\right), \quad (25)$$

mit der Konstante C .

2.3 Kristallisationskinetik

In der Literatur sind verschiedenartige Modelle zur Beschreibung der Kristallisationsmechanismen von Makromolekülen zu finden. Als klassisch gelten die Arbeiten von Hoffman und Lauritzen [13,14,15,16,17,18] aus den 1960er Jahren. Ihr Modell berücksichtigt reguläre Kettenrückfaltung. Die Kristallisation wird hierbei als zweistufiger Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus (engl. *nucleation and growth*, N & G-Prozess) beschrieben. Erweiterte Modelle wurden unter anderem von Wunderlich [19], Sadler [20,21] und Strobl [22,23,24] vorgeschlagen. Andere Autoren befürworteten die spinodal-unterstützte Polymerkristallisation [25,26,27,28,29], welche in der vorliegenden Arbeit nicht näher betrachtet werden soll.

Im Folgenden werden zunächst die Mechanismen sowie die Kinetik der Kristallisation im Rahmen eines N & G-Prozesses erläutert und anschließend die Morphologie teilkristalliner Polymere vorgestellt.

2.3.1 Keimbildung

Bei der Abkühlung einer Polymerschmelze unter die Kristallisationstemperatur bildet sich zunächst durch intramolekulare Wechselwirkung der Polymersegmente innerhalb eines oder mehrerer sich durchdringender Knäuel ein Keim aus parallel angeordneten Kettensequenzen. Dies initiiert den Kristallisationsprozess und kennzeichnet somit den Beginn des Phasenübergangs.

Im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie (engl. *classical nucleation theory*, CNT) [30,31,32] wird zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden.

Homogene Keimbildung liegt vor, wenn sich stabile Keime aufgrund von statistischen Dichtefluktuationen in der Schmelze ausbilden.

Als heterogen wird die Bildung von Keimen durch Anlagerung von Kettensegmenten an artfremden Oberflächen, zum Beispiel an den Gefäßwänden oder Verunreinigungen bezeichnet.

Ausgehend von der Gleichgewichtsthermodynamik ist die Bildung stabiler Kristallkeime möglich, wenn die Differenz der freien Enthalpien zwischen dem Kristallit G_k und der amorphen Schmelze G_a im betrachteten Volumen verschwindet:

$$\Delta G = G_k - G_a = 0, \quad (26)$$

wobei $G = H - T \cdot S$, mit der Enthalpie H und der Entropie S .

In Abbildung 6 sind die freien Enthalpien der amorphen Schmelze G_a , eines realen Kristalls G_k sowie eines idealen Kristalls unendlicher Ausdehnung G_k^0 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

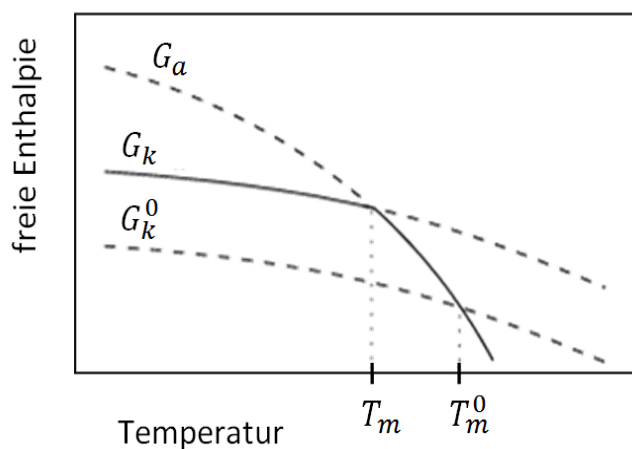


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie für die amorphe Schmelze (G_a), eines realen (G_k) und eines idealen (G_k^0) Kristalls

Die Abszisse des Schnittpunkts der Enthalpiekurven der amorphen Schmelze (G_a) und des idealen Kristalls (G_k^0) entspricht der sogenannten Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 .

Im Temperaturbereich unterhalb von T_m^0 ist die Kristallisation prinzipiell möglich, oberhalb von T_m^0 liegt die Substanz im amorphen Zustand vor.

Die Erzeugung eines Keims führt unweigerlich zur Ausbildung von Grenzflächen, was aufgrund von Grenzflächenspannungen σ_i an der Keimoberfläche $A_k = \sum_i A_i$ zu einer Zunahme der freien Enthalpie führt:

$$G_k = G_k^0 + \sum_i A_i \cdot \sigma_i. \quad (27)$$

Dadurch schneiden sich die Enthalpiekurven bei einer niedrigeren Temperatur T_m (siehe Abbildung 6), was experimentell als Schmelzpunktdepression endlicher Kristalle beobachtet wird.

Kombination von Gleichungen (26) und (27) ergibt die Arbeit, welche zur Bildung von Kristalliten aufgebracht werden muss [33]:

$$\Delta G = \Delta g \cdot V_k + \sum_i A_i \cdot \sigma_i. \quad (28)$$

Hierbei ist Δg die Differenz der freien Enthalpie bezogen auf das Einheitsvolumen und V_k das Kristallitvolumen.

Unterhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 ist Δg stets negativ, wohingegen die Oberflächenenergie $\sigma = \sum_i \sigma_i$ prinzipiell positiv ist. Die Keimbildung wird somit durch energetisch gegenläufige Prozesse bestimmt.

Die Oberfläche A_k eines sphärischen Kristallkeims mit Radius r ist $A_k = 4 \cdot \pi \cdot r^2$, sein Volumen ist $V_k = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$. Eingesetzt in Gleichung (28) liefert dies:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta g + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma \quad (29)$$

In Abbildung 7 ist die Keimbildungsarbeit ΔG über den Keimradius r aufgetragen.

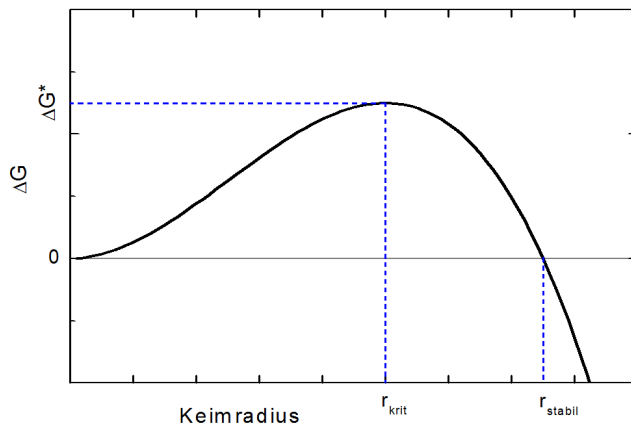


Abbildung 7: Keimbildungsarbeit ΔG eines sphärischen Keims als Funktion des Keimradius r . Kristallite mit Radien kleiner als r_{krit} sind nicht wachstumsfähig und werden wieder zerfallen. Oberhalb der kritischen Keimgröße r_{krit} wird das Wachstum thermodynamisch begünstigt, da hierdurch die freie Energie abnimmt. Erst Keime mit Radien $r \geq r_{stabil}$ sind thermodynamisch stabil und somit wachstumsfähig.

Der kritische Keimradius r_{krit} kann durch Ableitung und Nullsetzen von Gleichung (29) erhalten werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} &= 4 \cdot \pi \cdot r_{krit}^2 \cdot \Delta g + 8 \cdot \pi \cdot r_{krit} \cdot \sigma = 0, \\ \Rightarrow r_{krit} &= -\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta g}, \quad \Delta g \leq 0 \end{aligned} \quad (30)$$

Im Gleichgewicht ist $\Delta g = \Delta h^0 - T \cdot \Delta s^0 = \Delta h^0 - T \cdot \frac{\Delta h^0}{T_m^0} = \Delta h^0 \cdot \left(\frac{T_m^0 - T}{T_m^0} \right)$ und es folgt die Temperaturabhängigkeit des kritischen Keimradius:

$$r_{krit}(T) = -\frac{2 \cdot \sigma \cdot T_m^0}{\Delta h^0 \cdot (T_m^0 - T)} \quad (31)$$

Die kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* sphärischer Keime ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (31) in Gleichung (29):

$$\Delta G^*(T) = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot (T_m^0)^2}{3 \cdot (\Delta h^0)^2 \cdot (T_m^0 - T)^2} \quad (32)$$

Sowohl der kritische Keimradius r_{krit} als auch die kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* sind temperaturabhängig. Beide Größen nehmen mit zunehmender Unterkühlung $\Delta T = T_m^0 - T$ ab.

Heterogene Keimbildung erfolgt durch Anlagerung an artfremde Oberflächen, somit ist die auszubildende Kristallitoberfläche geringer als bei homogener Keimbildung. Dies führt dazu, dass heterogene Keimbildung bereits bei geringerer Unterkühlung einsetzt und eine höhere Bildungsrate aufweist.

Zur Bestimmung der Keimbildungsrate kann die Boltzmann-Statistik herangezogen werden. Die Besetzung der Molekülzustände in Abhängigkeit von der Temperatur ist demnach:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{(G_1 - G_2)}{k_B \cdot T}\right), \quad (33)$$

wobei N_1 die Anzahl der Teilchen im Energiezustand G_1 und N_2 die Anzahl der Teilchen im Energiezustand G_2 angibt, k_B ist die Boltzmann-Konstante. Die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen eines Keimes ist demnach proportional zu $\exp\left(-\frac{\Delta G^*(T)}{k_B \cdot T}\right)$. Ausgehend von dieser Annahme wurde von Turnbull und Fischer [34] folgender Ausdruck für die Primärkeimbildungsrate $I(T)$ hergeleitet:

$$I(T) = I_0(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*(T)}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta(T)}{RT}\right), \quad (34)$$

hierbei stellt ΔG_η eine Diffusionsbarriere dar, welche aus der Kettenstruktur der Moleküle resultiert. Sie muss zunächst überwunden werden, um einen Kristallbaustein aus der Schmelze an den Kristallit anzulagern.

Lagert sich der Kristallkeim an eine bereits bestehende Oberfläche eines artgleichen Kristallits an, so liegt Sekundärkeimbildung vor. Der Sekundärkeim wächst dabei im Allgemeinen auf die Seitenfläche des Kristallits, wobei seine kristallographische Orientierung mit der des bestehenden Kristallits identisch ist.

Wie auch bei der heterogenen Keimbildung wird bei der Sekundärkeimbildung die Keimbildungsarbeit durch die Anlagerung an bereits existierende Oberflächen herabgesetzt. Die Sekundärkeimbildungsrate lässt sich analog zur Primärkeimbildungsrate ausdrücken:

$$I_S(T) = I_{0,S}(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_S^*(T)}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta,S}(T)}{RT}\right), \quad (35)$$

wobei $\Delta G_S^*(T)$ die kritische Keimbildungsarbeit für Sekundärkeimbildung ist.

2.3.2 Kristallwachstum

Für die Bildung der Kristalllamellen werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Das Modell nach Strobl [22,23,24] zur Entstehung der Kristalllamelle ist, wie in Abbildung 8 dargestellt, ein dreistufiger Prozess.

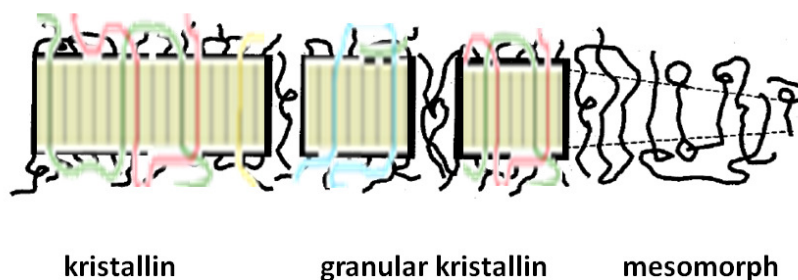


Abbildung 8: Wachstumsprozess einer Lamelle nach Strobl

Hierbei bilden sich zuerst mesomorphe Strukturen aus nicht vollständig gestreckten und rückgefalteten Ketten. Dieser Phasenanteil entspricht in seinen thermodynamischen Eigenschaften eher der amorphen Schmelze als dem Kristall. Aufgrund der noch immer hohen molekularen Beweglichkeit der Ketten kommt es durch kontinuierliche Umlagerungen

zu einer Verdickung und Perfektionierung dieser Schichten. Im zweiten Schritt entstehen daraus granulare, blöckchenartige Strukturen [35,72], welche im letzten Schritt schließlich zu einer homogenen Kristalllamelle mit der Dicke der ursprünglichen Blöckchen zusammenwachsen.

Demgegenüber steht der klassische Zweistufenprozess vom Keimbildung und Wachstum. Ausgangspunkt der Kristalllamellen stellen hierbei stabile Primärkeime dar, welche durch Anlagerung weiterer Kettensegmente an den Kristallit an Ausdehnung gewinnen. Eine etablierte kinetische Theorie zur Beschreibung des lateralen Kristallwachstums basiert auf den Arbeiten von Lauritzen und Hoffman (LH) [13,14,15,16,17,18].

Im Rahmen der LH-Theorie lagern sich, wie in Abbildung 9 dargestellt, unter Kettenrückfaltung weitere Sekundärkeime an die molekular ebene Grenzfläche eines bestehenden Keims an. Durch die schichtweise Anlagerung in lateraler Richtung bildet sich eine lamellare Struktur.

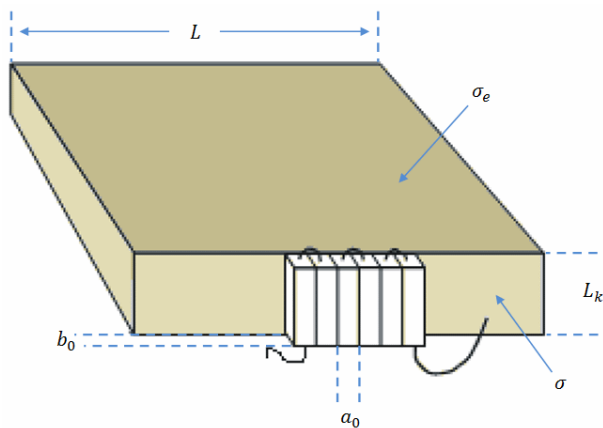


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Wachstumsfront einer Kristalllamelle

Entsprechend Abbildung 10 existieren nach der LH-Theorie drei unterschiedliche Wachstumsregimes.

Regime I:

Bei kleinen Unterkühlungen $\Delta T = T_m^0 - T$ ist die laterale Wachstumsrate g wesentlich größer als die Sekundärkeimbildungsrate i_s pro Substratlänge L ($g \gg i_s$). Folglich bildet sich zuerst eine neue kristalline Monolage auf dem Substrat. Die Wachstumsfront kann erst voranschreiten, wenn sich ein neuer Sekundärkeim auf ihr bildet. Die lineare Wachstumsrate W_I der Lamelle wird somit durch die Sekundärkeimbildung kontrolliert. Der analytische Ausdruck der linearen Wachstumsrate im Regime I ist gegeben durch:

$$W_I = b_0 \cdot i_s \cdot L \quad (36)$$

Regime II:

Moderate Unterkühlung führt zu Regime II Kinetik. Hier ist die Sekundärkeimbildungsrate größer als die laterale Wachstumsrate ($g < i_s$). Für die Rate W_{II} des diffusionskontrollierten Wachstums in Regime II gilt [36]:

$$W_{II} = b_0 \cdot \sqrt{i_s \cdot g} \quad (37)$$

Regime III:

Bei großer Unterkühlung ist die Sekundärkeimbildungsrate wesentlich größer als die laterale Wachstumsrate ($g \ll i_s$). Entsprechend Gleichung (36) kann für die Wachstumsrate W_{III} in Regime III folgender Ausdruck angegeben werden:

$$W_{III} = b_0 \cdot i_s \cdot L \quad (38)$$

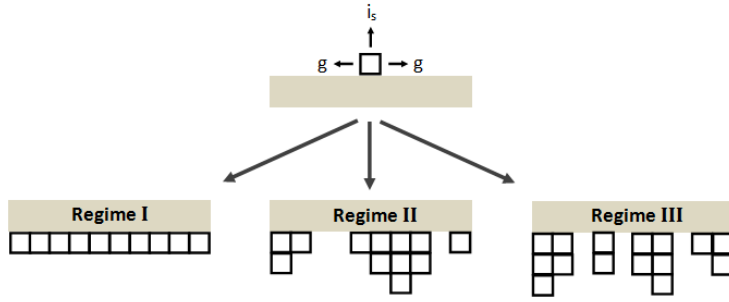


Abbildung 10: Unterteilung der Wachstumskinetiken nach Lauritzen und Hoffman

Im Allgemeinen ist die lineare Wachstumsrate W einer Kristallfront proportional zur Sekundärkeimbildungsrate:

$$W \propto I_S(T) = I_{0,S}(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_S^*(T)}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta,S}(T)}{RT}\right) \quad (39)$$

Unter der Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit des Transportterms $\exp\left(-\frac{\Delta G_{\eta,S}(T)}{R \cdot T}\right)$ den Gesetzmäßigkeiten der Viskosität am Glasübergang folgt (siehe Kapitel 2.2), wurde von Hoffman folgender Ausdruck angenommen:

$$\frac{\Delta G_{\eta,S}(T)}{R \cdot T} = \frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty)} \quad (40)$$

wobei U^* eine Aktivierungsenergie für den Transport von kristallisierbaren Kettensegmenten durch die Schmelze zur Kristallisationsfront darstellt.

Der Enthalpieterm $\exp\left(-\frac{\Delta G_S^*(T)}{k_B \cdot T}\right)$ wird nach Hoffman et. al. folgendermaßen genähert:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_S^*(T)}{k_B \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{K_g}{f \cdot T \cdot \Delta T}\right) \quad (41)$$

f ist ein Korrekturfaktor, der die Temperaturabhängigkeit der Schmelzenthalpie berücksichtigt:

$$f = \frac{2 \cdot T}{T_m^0 + T} \quad (42)$$

K_g ist ein von der Kristallisationstemperatur unabhängiger Parameter der Keimbildung:

$$K_g = \frac{j \cdot b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e \cdot T_m^0}{k_B \cdot \Delta h^0}, \quad (43)$$

mit $j = 2$ in Regime I und $j = 4$ in Regime II und Regime III, der spezifischen Enthalpie Δh^0 , der Oberflächenenergie der Faltungsfläche σ_e , der lateralen Oberflächenenergie σ , der Dicke b_0 einer kristallinen Lage und der Breite a_0 eines angelagerten Keims (siehe Abbildung 9).

Entsprechend Gleichung (39) lässt sich die Kristallwachstumsgeschwindigkeit nach Lauritzen und Hoffman folgendermaßen zusammenfassen:

$$W(T) = W_0 \cdot \exp\left(-\frac{K_g}{f \cdot T \cdot \Delta T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty)}\right) \quad (44)$$

Der Faktor W_0 weist eine schwache, lineare Temperaturabhängigkeit auf, welche im Allgemeinen zu vernachlässigen ist.

Abbildung 11 zeigt den nach Gleichung (44) berechneten Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

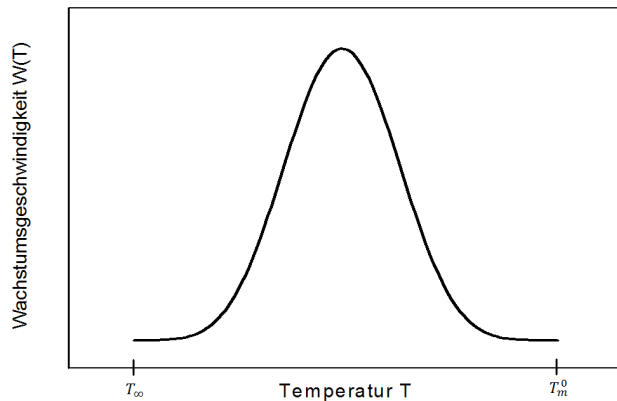


Abbildung 11: Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Die laterale Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerkristalle weist einen temperaturabhängigen, glockenförmigen Verlauf auf, wobei das Wachstum oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 sowie unterhalb der Vogel-Temperatur T_∞^0 zum Erliegen kommt.

Zur Analyse experimentell gemessener Wachstumsgeschwindigkeiten (siehe Kapitel 6.4) wird ein sogenannter Lauritzen-Hoffman-Plot erstellt. Dieser ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt.

Hierbei wird $\ln(W) + \frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty)}$ über $\frac{1}{f \cdot T \cdot \Delta T}$ aufgetragen. Somit entspricht die Steigung des Graphen dem Keimbildungsfaktor K_g . Weiterhin zeigt eine Änderung der Steigung im Lauritzen-Hoffman-Plot einen Wechsel des Wachstumsregimes und somit eine Änderung der Wachstumskinetik an.

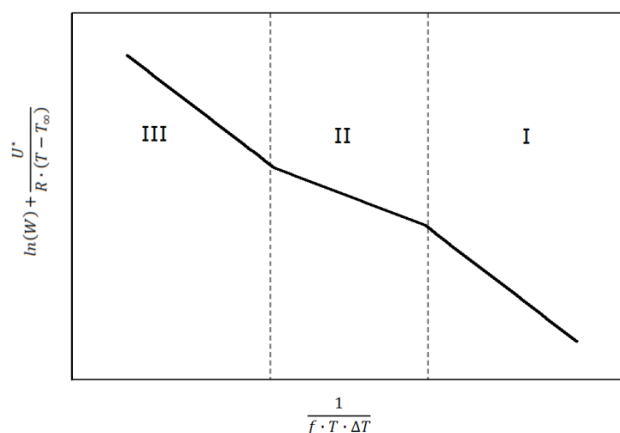


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Lauritzen-Hoffman-Plots zur Ermittlung des Keimbildungsfaktors K_g

2.3.3 Zeitentwicklung des Kristallisationsgrades

Der zeitliche Verlauf der Gesamtkristallisation wird durch den Kristallisationsgrad als Funktion der Zeit wiedergegeben. Die Volumenkristallinität X_{Abs} ist definiert als das Verhältnis des Volumens kristalliner Bereiche zum Gesamtvolumen. Die zeitliche Entwicklung des Kristallisationsgrades während der Kristallisation kann durch die relative Kristallinität ϕ_k charakterisiert werden:

$$\phi_k(t) = \frac{X_{Abs}(t)}{X_{Abs}^{\infty}}, \quad (45)$$

mit $X_{Abs}(t)$ dem zeitabhängigen Kristallisationsgrad während der Kristallisation zum Zeitpunkt t und X_{Abs}^{∞} dem Kristallisationsgrad nach Abschluss der Kristallisation. Unter der Annahme einer konstanten Dichte innerhalb der teilkristallinen Aggregate, entspricht die relative Kristallinität ϕ_k näherungsweise dem Sphärolithvolumenfüllgrad ϕ_s ($\phi_s \approx \phi_k$).

Grundlegende theoretische Arbeiten zur Zeitentwicklung des Kristallisationsgrades wurden fast zeitgleich von Kolmogoroff [37], Johnson und Mehl [38], Avrami [39] und Evans [40] verfasst. Ausgangspunkt hierfür ist ein erstmals von Poisson [41] formuliertes Problem: Regentropfen, die auf die Oberfläche eines Teiches fallen, lösen ringförmige Wellen aus. Die Wahrscheinlichkeit, dass n dieser Wellen bis zu einer vorgegebenen Zeit einen repräsentativen Punkt erreichen, ist durch die von Poisson im Jahre 1837 eingeführte Verteilung gegeben:

$$p_n = \frac{E^n}{n!} \cdot \exp(-E) \quad (46)$$

E ist die erwartete Zahl der Wellen. Sie wird als Funktion der Regentropfen pro Zeit- und Flächeneinheit berechnet. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt von keiner Welle erreicht wird, ergibt sich mit $n = 0$ zu:

$$p_0 = \exp(-E) \quad (47)$$

Anstelle der Wellen seien nun die Hüllen wachsender, teilkristalliner Kugeln betrachtet. Der relative kristalline Volumenanteil ϕ_k ergibt sich somit zu:

$$\phi_k = 1 - \exp(-E) \quad (48)$$

Bei isothermer Kristallisation wird eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit der kugelförmigen Kristallaggregate beobachtet. Unter dieser Voraussetzung kann die zeitliche Entwicklung der relativen Kristallinität $\phi_k(t)$ nach der Avrami-Gleichung berechnet werden:

$$\phi_k(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (49)$$

Der Faktor k ist eine Kombination aus Kristallwachstumsgeschwindigkeit W und Keimbildungsrate \dot{N} bzw. Keimdichte N . Wie auch k , ist der Avrami-Exponent n abhängig von Keimbildungsart und Dimension des Kristallwachstums (siehe Tabelle 1).

	heterogene Keimbildung			homogene Keimbildung		
	n	n_{Diff}	k	n	n_{Diff}	k
3-dim. Wachstum	3	3/2	$\frac{4\pi W^3 N}{3}$	4	5/2	$\frac{\pi W^3 \dot{N}}{3}$
2-dim. Wachstum	2	1	$\pi W^2 N d$	3	2	$\frac{\pi W^2 \dot{N} d}{3}$
1-dim. Wachstum	1	1/2	$f W N$	2	3/2	$\frac{W \dot{N} f}{2}$

Tabelle 1: Avrami-Konstanten für verschiedene Keimbildungsarten und Kristallgeometrien (n_{Diff} ist der Avrami-Exponent bei diffusionskontrolliertem Wachstum) [42]

In der Praxis kann die Anpassung der Daten mittels Avrami-Gleichung den gemessenen zeitlichen Verlauf der relativen Kristallinität oftmals mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben. Bei einer relativen Kristallinität von $\phi_k > 0,5$ tritt jedoch eine Abweichung auf, die mit steigender Kristallinität zunimmt. Diese Beobachtung ist typisch für die Kristallisation von Polymeren [43,44,45,46] und lässt sich auf das Verlassen des Gültigkeitsbereichs des Modells bei eingeschränktem Kristallwachstum zurückführen. Dies kann am Beispiel von kugelförmigem Kristallwachstum ($n = 3$) veranschaulicht werden (siehe Abbildung 13:):

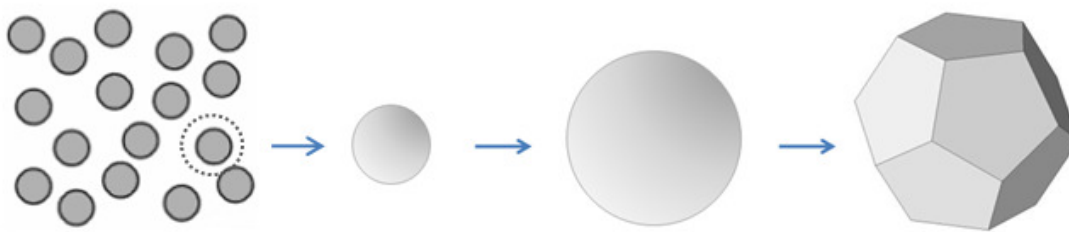


Abbildung 13: Formänderung beim Wachstum aufgrund von sterischen Behinderungen durch benachbarte Kristalle

Nach Abschluss der Kristallisation ist das gesamte Volumen mit teilkristallinen Kristallaggregaten ausgefüllt ($\phi_k \approx \phi_s \approx 1$). Unter der Annahme einer monodispersen Verteilung der Sphärolithradien und einer zeitgleichen Nukleation benachbarter Sphärolithe, werden sich nach stetigem radialem Wachstum, zu einem Zeitpunkt t_p ein Großteil der Kristallaggregate berühren. Wird am Ende der Kristallisation eine raumfüllende Kristallgeometrie, z.B. eine dodekaedrische Form angenommen (Abbildung 13 rechts), ist demnach der Volumenfüllgrad ϕ_k^p , ab dem ein isoliert betrachteter Sphärolith nur noch beschränkt wachsen kann und somit das Avrami-Modell an Gültigkeit verliert, der Quotient aus Dodekaedervolumen und Volumen der Innkugel. Diese einfache Abschätzung liefert mit $\phi_k^p \approx 0,75$, einen Wert, der ungefähr der Dichte einer dichtesten Kugelpackung entspricht. Werden die Sphärolithe als statistisch verteilte, monodisperse Kugeln angesehen, so ist der Volumenanteil zum Zeitpunkt des Zusammenstoßes ungefähr gleich der Dichte $\phi_{rc} = 0,64$ [47,48] einer statistisch dichtesten Kugelpackung.

Für den Fall von Wachstum in einem unendlichen Volumen mit homogener Temperatur und Konzentration, können nicht-isotherme Kristallisationsprozesse durch den Ansatz von Kolmogoroff beschrieben werden:

$$\phi_k(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \cdot \int_{-\infty}^t dt' \cdot I(t') \cdot \left(\int_{t'}^t du \cdot W(u)\right)^3\right) \quad (50)$$

Hierbei sind Keimbildungsrate I und Wachstumsgeschwindigkeit W zeitabhängige Größen und ergeben sich aus der Kühlrate $\frac{dT}{dt}$.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, dass der Kristallisationsgrad innerhalb der gewachsenen Kristalldomänen zeitlich und räumlich konstant ist. Die Kristallisation ist somit abgeschlossen, sobald das gesamte Volumen mit Kristallen ausgefüllt ist. Experimentelle Beobachtungen zeigen jedoch, dass diese Annahme im Allgemeinen nicht erfüllt wird. Vielmehr setzt nach der Ausbildung einer Kristalldomäne die Perfektionierung der kristallinen Bereiche durch langsam ablaufende Umlagerungsprozesse ein. Weiterhin findet in den amorphen Bereichen innerhalb der Kristalldomänen eine sekundäre Kristallisation (Einschubkristallisation, siehe Abbildung 14) statt [43,3,49,50].

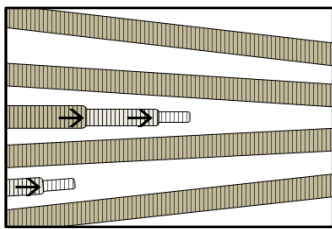


Abbildung 14: Schematische Darstellung von Einschubkristallisation in den amorphen Bereichen innerhalb des kristallinen Aggregats

Beide Prozesse werden unter dem Begriff Nachkristallisation zusammengefasst. Die Nachkristallisation setzt bereits während der Hauptkristallisation ein und geht bei hoher Kristallinität in eine $\log(t)$ -Abhängigkeit über [51,52].

Empirische Ansätze zur Beschreibung von zweistufigen Kristallisationsprozessen finden sich in der Literatur [53,54].

2.4 Morphologie teilkristalliner Polymere

Im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen oder zu vielen niedermolekularen Verbindungen zeigen sich bei der Strukturbildung makromolekularer Flüssigkeiten einige Besonderheiten, die im Kettenaufbau der Polymere begründet sind. Wie bereits erwähnt, bilden teilkristalline Polymere ein Zweiphasensystem aus amorphen und kristallinen Bereichen. Zur Charakterisierung der Morphologie teilkristalliner Materialien müssen deshalb unterschiedliche Strukturskalen betrachtet werden, welche schematisch in Abbildung 15 dargestellt sind.

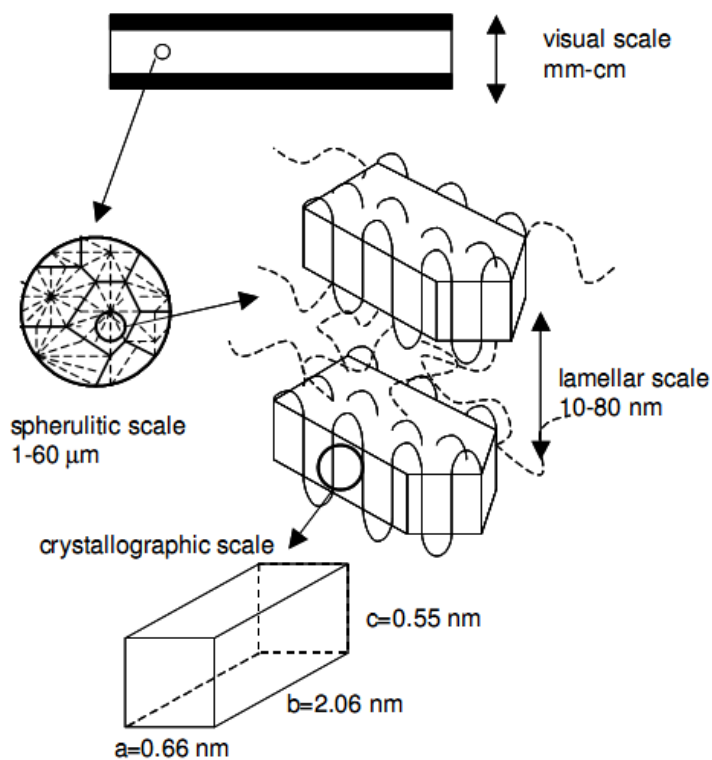


Abbildung 15: Morphologische Skalen in teilkristallinen Polymeren [55]

2.4.1 Geometrie der Kristallzelle

Die kleinste Struktureinheit bildet die elementare Kristallzelle, mit Abmessungen von einigen Å. Grundsätzlich ist ihre Geometrie durch den chemischen Aufbau der Polymerkette festgelegt. Allerdings können sich je nach Kristallisationsbedingung unterschiedliche Kristallmodifikationen ausbilden, welche sich in der Geometrie der Elementarzelle unterscheiden. Die Existenz von mehr als einer Kristallmodifikation eines Materials wird als Polymorphismus bezeichnet.

Abbildung 16 zeigt die helikale Konformation einer isotaktischen Polymerkette, sowie deren Lage in der monoklinen Elementarzelle.

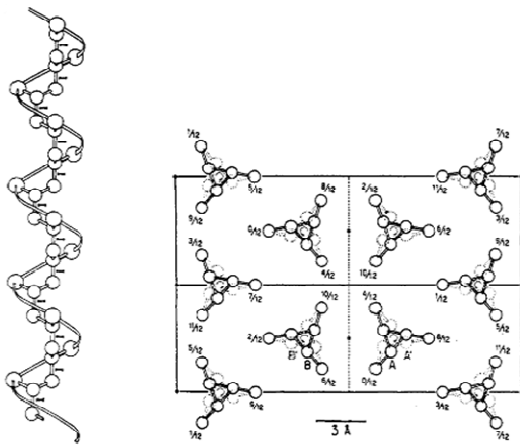


Abbildung 16: Helikale Konformation (links) und monokline Elementarzelle (rechts) von *i*-PP (α -Modifikation), Projektion entlang der Ketten [56]

Zur Aufklärung der kristallinen Struktur eignet sich die Röntgenweitwinkelstreuung (siehe Kapitel 3.4.3, 4.3.4).

2.4.2 Lamellenkristall

Die nächst größeren Struktureinheiten stellen die Kristalllamellen dar, welche durch amorphe Bereiche voneinander getrennt sind. Sie bilden sich unter Rückfaltung der Polymerketten und Anlagerung von Sekundärkeimen an bereits gebildete Primärkeime. Erstmals zeigte Keller [57], dass die Polymerketten senkrecht zur lateralen Ausdehnungsrichtung der Kristalllamelle stehen. Die laterale Ausdehnung einer Kristalllamelle kann mehrere μm betragen [58]. Das zwischen den Kristalllamellen verbleibende Material beinhaltet nicht kristallisierbare Segmente, Kettenenden und Verschlaufungen und ist amorph. Die Lamellendicke L_k bleibt während der Kristallisation nahezu konstant bei Werten zwischen 5 und 50 nm . Abbildung 17 zeigt eine schematische Darstellung der lamellaren Struktur.

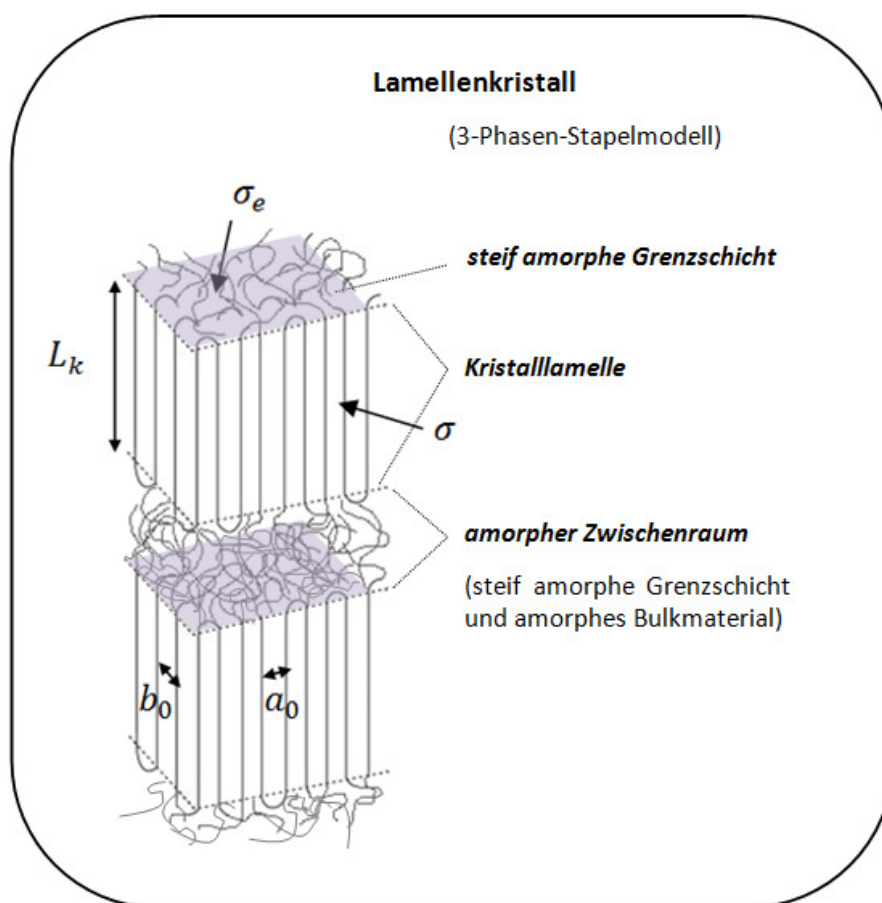


Abbildung 17: Schematische Darstellung der lamellaren Struktur nach dem 3-Phasen-Stapelmodell

Das Modell der Oberflächennukleation nach Hoffman et. al. [14,15,59] liefert für die Dicke L_k einer Kristalllamelle in Abhängigkeit von der Unterkühlung ΔT :

$$L_k = \frac{2 \cdot \sigma_e \cdot T_m^0}{\Delta h^0 \cdot \rho_k \cdot \Delta T} + \delta L = L_k^* + \delta L, \quad (51)$$

$$\text{mit } \delta L = \frac{k \cdot T}{2 \cdot b_0 \cdot \sigma} \cdot \left(\frac{a_0 \cdot \Delta h^0 \cdot \Delta T + 4 \cdot \sigma \cdot T_m^0}{a_0 \cdot \Delta h^0 \cdot \Delta T + 2 \cdot \sigma \cdot T_m^0} \right)$$

und der spezifischen Enthalpie Δh^0 , der Kristalldichte ρ_k , der Oberflächenenergie der Faltungsfläche σ_e , der lateralen Oberflächenenergie σ , der Dicke b_0 einer kristallinen Lage und der Breite a_0 eines angelagerten Keims (siehe Abbildung 17).

Während der Kristallisation kommt es jedoch nicht zur vollständigen Umlagerung des gesamten Kettenmoleküls und zu regulären, scharfen Rückfaltungen. Vielmehr findet eine Separation von kristallisierbaren und nicht kristallisierbaren Kettensegmenten statt [60,61]. Da die Konturlänge der Polymerketten im μm -Bereich liegen kann, können diese durch die amorphen Bereiche hinweg mehrere Lamellen verbinden („tie“-Moleküle) oder durch Faltung in die Lamelle zurücklaufen. Das sogenannte „switchboard“-Modell von Flory [62,63] geht davon aus, dass es bedingt durch die Knäuelstruktur der Polymerketten sowohl zu Tie-Molekülabschnitten als auch zu statistischen Wiedereintritten aufgrund von Verschlaufungen kommt (Abbildung 18 links). Demgegenüber steht das reguläre Faltungsmodell, welches die Annahme macht, dass die Ketten in den Lamellen regulär gefaltet sind und der Wiedereintritt direkt neben dem Austritt der Ketten erfolgt (Abbildung 18 rechts).

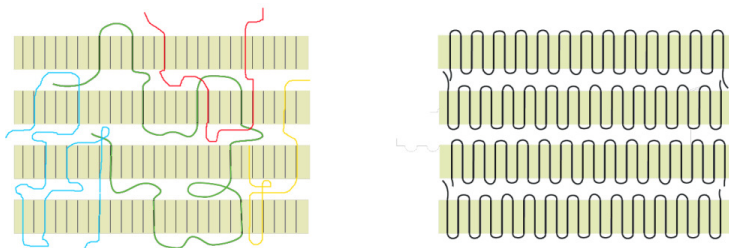


Abbildung 18: Veranschaulichung des Switchboard-Modells (links) und des regulären Faltungsmodells (rechts)

Auf der sub-Nanometer Längenskala zeigt sich anhand von Röntgenweitwinkel- und Elektronenbeugungsexperimenten, dass die Polymerketten in der Kristalllamelle weitestgehend senkrecht zur Lamellenebene und in den dazwischenliegenden amorphen Bereichen isotrop angeordnet sind. Die amorphen Bereiche nahe den Lamellen weisen im Vergleich zu amorphem Bulkmaterial ein deutlich verändertes Relaxationsverhalten auf. Dies ist unter anderem auf die Beschränkung der Kettenmobilität in der Nähe der Kristalllamellen aufgrund vielfacher Kettenrückfaltung in den Kristall zurückzuführen [64]. Im 3-Phasen-Stapelmodell (siehe Abbildung 17) wird der Übergangsbereich zwischen Kristalllamelle und Schmelze, welcher Rückfaltungen einer Kette in die Lamelle sowie Kettenverschlaufungen und nicht kristallisierbare Kettensegmente beinhaltet, als steif amorpher Bereich angesehen [65]. Dieser, als „rigid amorphous fraction“ [66,67,68,69,70,71] bezeichnete Anteil beträgt bei teilkristallinen Polymeren bis zu 30% des Gesamtvolumens und zeigt bei entsprechenden Temperaturen das Relaxationsverhalten einer glasartig erstarrten Schmelze.

2.4.3 Sphärolithische Überstruktur

Durch sporadische dendritische Verzweigung der Lamellen entsteht ein kugelförmiges Kristallaggregat (siehe Abbildung 19). Die so gebildeten kugelförmigen Überstrukturen werden als Sphärolithe [72] bezeichnet.

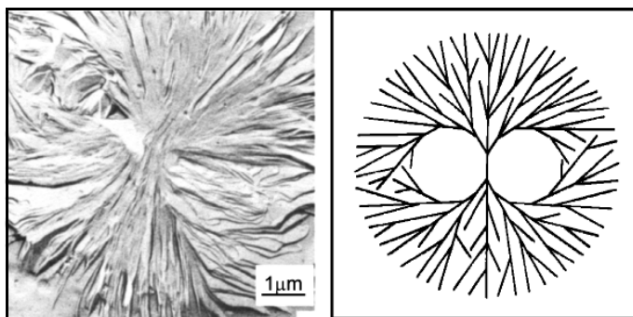


Abbildung 19: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Sphäroliths im frühen Entwicklungsstadium (links) und Prinzip der Lamellenverzweigung (rechts) [73]

Je nach Material und Kristallisationsbedingungen erreichen Sphärolithe Größen zwischen einigen μm und mehreren mm , wobei die radiale Wachstumsgeschwindigkeit den Gesetzmäßigkeiten der LH-Theorie folgt. Bei heterogener Keimbildung wächst der mittlere Sphärolithradius (R_s) während der isothermen Kristallisation abhängig von der Temperatur T mit konstanter Rate $W(T)$ bis sich schließlich die Sphärolithe gegenseitig berühren und bei fortschreitender Kristallisation in eine polyedrische Form übergehen. Dies wurde bereits diskutiert und soll in diesem Kontext nochmals schematisch durch Abbildung 20 dargestellt werden.

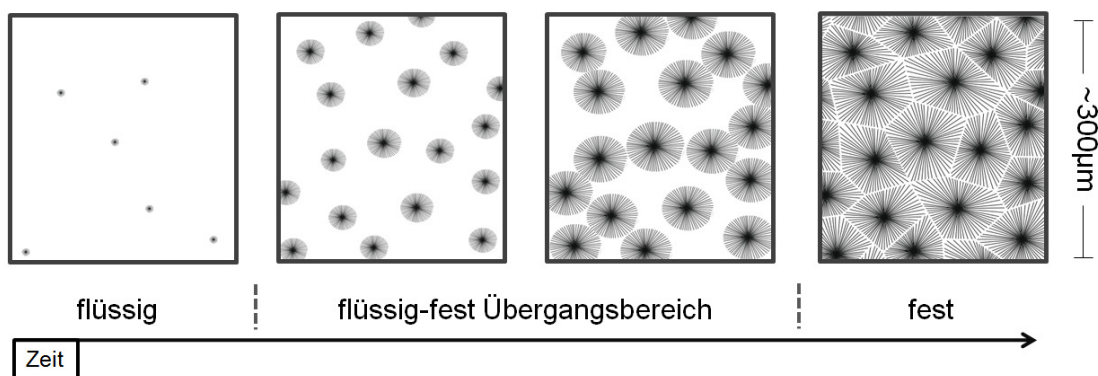


Abbildung 20: Zeitentwicklung der Überstruktur

Fand die Nukleation benachbarter Sphärolithe zur gleichen Zeit statt, so weisen diese planare Kontaktflächen auf (vgl. Abbildung 21 rechts).

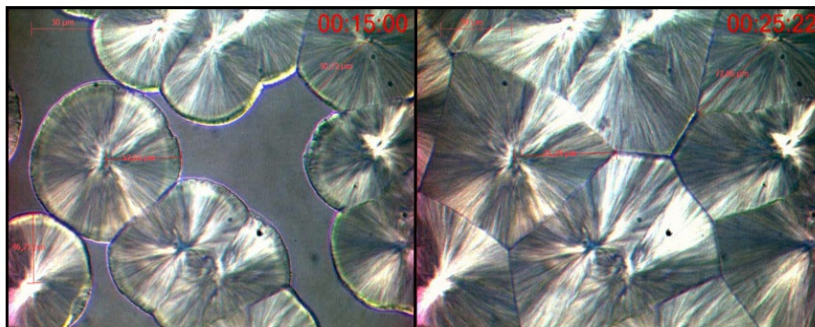


Abbildung 21: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von wachsenden Sphärolithen

Zur Untersuchung der Sphärolithstruktur und zur direkten Bestimmung der radialen Wachstumsrate eignet sich die Polarisationsmikroskopie (siehe Kapitel 3.4.2, 4.3.5).

Neben der Sphärolithbildung können an Grenzflächen, wie etwa den Gefäßwänden, spezielle, als transkristallin bezeichnete Texturen gebildet werden. Hierbei führt die

nukleierende Wirkung einer Substratoberfläche dazu, dass die Lamellen senkrecht zur Oberfläche in die Schmelze hineinwachsen. Transkristalline Schichten weisen stark richtungsabhängige Eigenschaften auf, welche sich von denen der Sphärolithe deutlich unterscheiden können.

2.5 Einfluss des Drucks auf Morphologie und Kristallisationskinetik

Wie bereits dargelegt, sind morphologische Größen, wie etwa Lamellendicke sowie die Kinetik durch die Kristallisationstemperatur bzw. Unterkühlung bestimmt.

Neben der Temperatur zeigt auch der angelegte hydrostatische Druck erheblichen Einfluss auf die Kristallisation von Polymeren [74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85].

Nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang von Le Chatelier, weicht ein thermodynamisches System bei Druckbelastung so aus, dass die volumenverkleinernde Reaktion gefördert wird. Aus diesem Grund werden unter hohem Druck bevorzugt kristalline Aggregate mit hoher Dichte gebildet, was zur Ausbildung von Kristallen aus gestreckten Ketten, sogenannten „extended chain“-Kristallen [86] führt. Viele teilkristalline Polymere, wie etwa Polyethylen (PE), Polyamid (PA), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) bilden „extended chain“-Kristalle bei der Kristallisation unter hohem Druck [87,88,89,75].

Ebenso können sich bei der Kristallisation unter Druck bestimmte Kristallmodifikationen, welche durch Druckeinwirkung thermodynamisch begünstigt sind, bevorzugt ausbilden. So kristallisiert z.B. isotaktisches Polypropylen (*i*-PP) unter hohen Drücken bevorzugt in der γ -Modifikation [90,91,92,93,94,95,96], welche die dominante Kristallstruktur bei Drücken größer als 2000 bar darstellt [97,93]. Ebenso kann die γ -Modifikation in metallocen-katalisiertem, isotaktischem Polypropylen beobachtet werden.

Der Einfluss des Drucks auf die Kristallisationskinetik kann im betrachteten Temperatur- und Druckbereich von $T = 124\text{ }^{\circ}\text{C} - 131\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $p = 1\text{ bar} - 400\text{ bar}$ (100 kPa – 40 MPa) auf die Verschiebung der Vogel- sowie der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^p und T_{∞}^p in

Abhängigkeit des wirkenden Drucks p zurückgeführt und mittels einer erweiterten Lauritzen-Hoffman-Gleichung beschrieben werden.

Diese gibt die radiale Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wieder:

$$W(T, p) = W_0 \cdot \exp\left(-\frac{K_g^0 \cdot T_m^p \cdot (T_m^p + T)}{T^2 \cdot (T_m^p - T)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty^p)}\right), \quad (52)$$

$$\text{mit} \quad T_m^p = T_m^0 + a_m \cdot p, \quad (53)$$

$$T_\infty^p = T_\infty + a_g \cdot p, \quad (54)$$

$$K_g^0 = \frac{j \cdot b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e}{2 \cdot k_B \cdot \Delta h^0} \quad (55)$$

Der erste Exponentialfaktor in Gleichung (52) ist thermodynamischer Natur und repräsentiert die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen eines Sekundärkeimes.

Der Einfluss des Drucks auf diesen Term kann durch die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur T_m erklärt werden. Nach Clapeyron [98] ergibt sich die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur beim Phasenübergang zu:

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{T_m \cdot \Delta v}{\Delta h_f}, \quad (56)$$

mit der Änderung des spezifischen Volumens Δv . T_m ist die aktuelle Schmelztemperatur einer endlichen Kristallstruktur und T_m^0 ist die Schmelztemperatur eines idealen Kristalls mit einer Kristallinität von 100%. Ito et. al. [99] machen die Annahme, dass die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^p der Druckabhängigkeit der aktuellen Schmelztemperatur $T_m(p)$ entspricht.

Aufgrund dessen wird die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsschmelztemperatur folgendermaßen formuliert:

$$T_m^p = T_m^0 + \left(\frac{dT_m}{dp} \right) \cdot p \approx T_m^0 + a_m \cdot p, \quad (57)$$

mit dem konstanten Druckkoeffizienten a_m , welcher stets positiv ist und im Fall des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polypropylens (siehe Kapitel 4) einen Wert von $a_m \sim 29 \text{ mK/bar}$ aufweist.

Nach Gleichung (57) ergibt sich ebenso eine Druckabhängigkeit der Unterkühlung $\Delta T(p)$ bei konstanter Kristallisationstemperatur T_k , wobei $\Delta T(p)$ mit dem Druck zunimmt:

$$\begin{aligned} \Delta T(p_0)|_{T_k} < \Delta T(p_k)|_{T_k} = T_m^p - T_k \approx \Delta T(p_0)|_{T_k} + a_m \cdot p_k, \\ \text{mit } p_k > p_0 = 1 \text{ bar} \end{aligned} \quad (58)$$

Der Faktor K_g^0 sollte im betrachteten Druckbereich $p_k \ll 2000 \text{ bar}$ keine signifikante Druckabhängigkeit zeigen und im Wesentlichen durch die entsprechende Kristallmodifikation festgelegt sein. In den, in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten zur Kristallisation unter Druck ($p_k < 500 \text{ bar}$), konnte für *i*-PP keine direkte Abhängigkeit der kristallinen Phasenzusammensetzung vom Kristallisationsdruck nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.3.4). Dies ist ein starkes Indiz für die Konstanz von K_g^0 im betrachteten Parameterraum. Hierfür spricht auch das Ergebnis der druckabhängigen LH-Analyse (siehe Kapitel 6.4), welche ebenso einen konstanten Wert von K_g^0 liefert.

Der Einfluss des Drucks auf den zweiten Exponentialfaktor der erweiterten LH-Gleichung ist kinetischer Natur und beschreibt die Diffusion von Kettensegmenten durch die Schmelze zur Kristallisationsfront. In diesem Fall kann die Druckabhängigkeit entweder durch Einführung einer druckabhängigen Aktivierungsenergie oder durch eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur mit dem Druck erklärt werden.

Angelloz et. al. [81] beschreiben die Druckabhängigkeit in Anlehnung an das Verhalten der Viskosität nach einem empirischen Modell von Cogswell und McGowan [100] und erhalten für den Transportterm folgenden druckabhängigen Ausdruck:

$$\exp\left(-\frac{U^* + a_1 \cdot p}{R \cdot (T - T_\infty)} - a_2 \cdot p\right), \quad (59)$$

wobei die Parameter a_1 und a_2 durch Anpassung der druckabhängigen Viskosität nach Cogswell und McGowan bestimmt werden müssen.

Eine andere Methode den Druckeinfluss auf den Diffusionsterm zu modellieren, ist die Einführung einer druckabhängigen Vogel-Temperatur T_∞^p , welche auf die messbare Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur $T_g(p)$ zurückzuführen ist.

Überlegungen im Rahmen der Freien-Volumen-Theorie (siehe Kap 2.2.2) [101,102] legen eine Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur nahe. Dies folgt aus der Abnahme des freien Volumens mit zunehmendem Druck aufgrund endlicher Kompressibilität, wodurch molekulare Umlagerungsprozesse unwahrscheinlicher werden und die Umlagerungsrate R sinkt.

Auch im Rahmen anderer Theorien des Glasübergangs kann eine Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur abgeleitet werden. Casalini et. al. [103,104] sowie Alegria et. al. [105,106] beschreiben die Druckabhängigkeit beispielsweise durch eine Erweiterung der Adam-Gibbs-Theorie [8].

Nach der Gleichgewichtsthermodynamik kann eine Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur aus der Parallele zum Phasenübergang 2. Ordnung abgeleitet werden. Analog zu Übergängen 2. Ordnung ändern sich beim Glasübergang Volumen und Entropie kontinuierlich, ihre Ableitungen, wie der thermische Ausdehnungskoeffizient oder die spezifische Wärmekapazität, zeigen hingegen diskontinuierliches Verhalten. Die Vogel-Temperatur könnte also eine physikalische Bedeutung im Sinne einer idealen Glasübergangstemperatur haben, wobei der ideale Glasübergang den Charakter eines thermodynamischen Phasenübergangs [107,108] aufweist.

Betrachtet man den Glasübergang als frustrierten Übergang 2. Ordnung, kann die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur durch eine Ehrenfestrelation abgeschätzt werden [109]:

$$\frac{dT_{\infty}}{dp} = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\beta}, \quad (60)$$

dabei sind $\Delta\kappa$ und $\Delta\beta$ die Sprünge der Kompressibilität und des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten beim Übergang. Die Vogel-Temperatur ist nicht direkt messbar. Unter der Annahme, dass die Druckabhängigkeit der Vogel-Temperatur $\frac{dT_{\infty}}{dp}$ identisch mit der messbaren Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur $\frac{dT_g}{dp}$ ist, ergibt sich folgender Zusammenhang für die druckabhängige Vogel-Temperatur T_{∞}^p :

$$T_{\infty}^p = T_{\infty} + \left(\frac{dT_g}{dp} \right) \cdot p \approx T_{\infty} + a_g \cdot p, \quad (61)$$

mit dem konstanten Druckkoeffizienten a_g , welcher stets positiv ist. Im untersuchten Polymersystem (siehe Kapitel 4) wurde aus Ultraschallmessungen ein Wert von $a_g = 35 \text{ mK/bar}$ abgeleitet (siehe Kapitel 4.3.1).

Durch Einsetzen der druckabhängigen Übergangstemperatur T_{∞}^p ergibt sich für die Druckabhängigkeit des Transportterms folgender Ausdruck:

$$\exp\left(-\frac{U^*}{R \cdot (T - T_{\infty}^p)}\right) \quad (62)$$

Der Einfluss des Drucks auf die Phasenumwandlungskinetik ist im betrachteten Temperatur- und Druckbereich auf die Verschiebung der charakteristischen Übergangstemperaturen zurückzuführen.

Abbildung 22 zeigt die nach Gleichung (52) berechnete radiale Wachstumsgeschwindigkeit bei zwei verschiedenen Drücken. Deutlich zu erkennen ist die gesteigerte Wachstumsgeschwindigkeit bei höherem Druck.

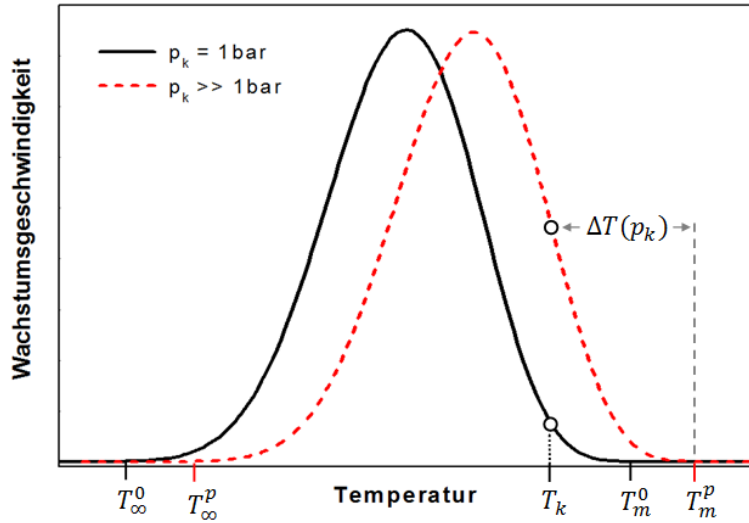


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Verschiebung der Wachstumskurve mit zunehmendem Druck

Analog zur Druckabhängigkeit der linearen Wachstumsrate $W(T, p)$ einer Kristallfront, welche proportional zur Sekundärkeimbildungsrate ist, ergibt sich eine Druckabhängigkeit der Primärkeimbildungsrate $I(T, p)$.

Unter der Annahme sphärischer Keimbildung kann die Druckabhängigkeit des kritischen Keimradius r_{krit} oder der kritischen Keimbildungsarbeit ΔG^* bei einer Temperatur T_k , durch Einsetzen der druckabhängigen Übergangstemperaturen in die Gleichungen (31) und (32) erhalten werden:

$$r_{krit}(T_k, p_k) = \kappa \cdot T^*(T_k, p_k), \quad (63)$$

$$\Delta G^*(T_k, p_k) = \xi \cdot \kappa^3 \cdot T^*(T_k, p_k)^2, \quad (64)$$

mit einer reduzierten Temperatur $T^*(T_k, p_k) = \frac{T_m^0 + a_m \cdot p_k}{(T_m^0 - T_k + a_m \cdot p_k)}$, $\kappa = -\frac{2 \cdot \sigma}{\Delta h^0} = konst.$ und

$$\xi = -\frac{2\pi \cdot \Delta h^0}{3} = konst..$$

Abbildung 23 zeigt die nach Gleichung (64) berechnete Druckabhängigkeit der normierten kritischen Keimbildungsarbeit $\frac{\Delta G^*}{\xi \cdot \kappa^3}$ bei $T_k = 129 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $T_m^0 = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $a_m \sim 29 \text{ mK/bar}$.

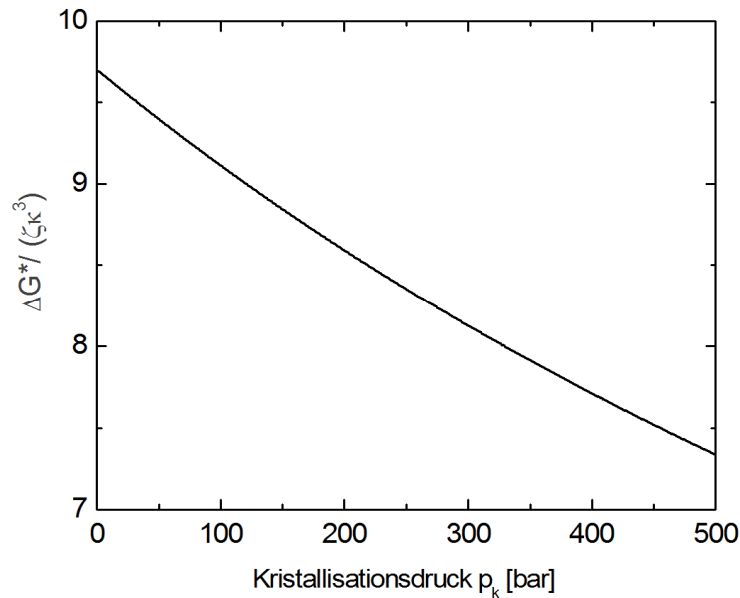


Abbildung 23: Berechnete Druckabhängigkeit der normierten kritischen Keimbildungsarbeit
 Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme der Keimbildungsarbeit mit zunehmendem Kristallisationsdruck, was bei der Kristallisation unter Druck zu höheren Keimdichten und somit zu kleineren Sphärolithradien führt (siehe Kapitel 4.3.5).

2.6 Schallausbreitung in teilkristallinen Polymeren

2.6.1 Grundlagen der Schallausbreitung in viskoelastischen Medien

Schallwellen bezeichnen die räumliche Ausbreitung thermo-mechanischer Gleichgewichtsstörungen in einem Kontinuum. Propagiert eine Schallwelle durch ein Medium, verursacht sie im Raum periodische Druck- und Dichteschwankungen. Das Material expandiert und kontrahiert mit der Welle, wodurch es auf molekularer Ebene zur Auslenkung der Moleküle aus ihrer Gleichgewichtslage und zur Störung des thermischen Gleichgewichts kommt. Aus makroskopischer Sicht lassen sich Schallwellen als kompressible Deformationen oder als volumenkonstante Formänderungen beschreiben, wobei sich erstere als longitudinale Kompressionswellen und letztere als transversale Scherwellen fortpflanzen. In idealen Fluiden treten ausschließlich longitudinale Schallwellen auf, während in elastischen Festkörpern auch transversale Wellen angeregt werden können. In Abbildung 24 sind diese Ausbreitungsmoden schematisch dargestellt.

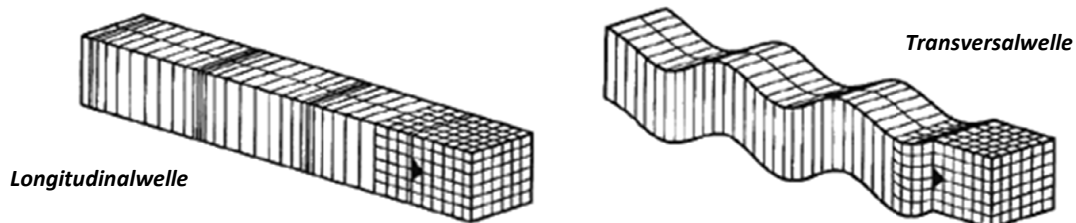


Abbildung 24: longitudinale und transversale Schallausbreitungsmoden [110]

Die Elastizitätstheorie liefert den Zusammenhang von Schallausbreitung und mechanischen Eigenschaften des Probenmaterials. Hierbei wird die Ausbreitung einer akustischen Welle in einem unendlich ausgedehnten, isotropen und homogenen Kontinuum durch eine Wellengleichung beschrieben.

Sofern keine äußeren Kräfte wirken, lautet die Bewegungsgleichung im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie [111]:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \cdot \frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} \quad (65)$$

σ_{ij} sind die Komponenten des Spannungstensors und s_i die des Verschiebungsfeldes.

In viskoelastischen Medien, wie etwa einer Polymerschmelze, setzt sich der Spannungstensor aus einer Komponente des rein elastischen Festkörpers und einer Komponente der rein viskosen Flüssigkeit zusammen [112]:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{el.} + \sigma_{ij}^{vis.} \quad (66)$$

Der elastische Anteil des Spannungstensors leitet sich nach dem Hookeschen Gesetz ab und beinhaltet das Energiespeichervermögen eines Festkörpers:

$$\sigma_{ij}^{el.} = 2 \cdot \mu^{el.} \cdot \varepsilon_{ij} + \lambda^{el.} \cdot \varepsilon_{ll} \cdot \delta_{ij} \quad (67)$$

Der viskose Anteil beschreibt die dissipativen Eigenschaften des Mediums und entspricht der Stokesschen Reibung in der Flüssigkeit:

$$\sigma_{ij}^{vis.} = 2 \cdot \mu^{vis.} \cdot \dot{\varepsilon}_{ij} + (-p + \lambda^{vis.} \cdot \dot{\varepsilon}_{ll} \cdot \delta_{ij}) \quad (68)$$

Hierbei sind $\lambda^{el.}$ und $\mu^{el.}$, $\lambda^{vis.}$ und $\mu^{vis.}$ die Laméschen Konstanten des isotropen Festkörpers bzw. der Flüssigkeit.

$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_i}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j}{\partial x_i} \right)$ bezeichnen die Komponenten des Deformationstensors. Dieser wird aufgespalten in einen Tensor, der nur die Scherdeformationen enthält und einen weiteren, der die homogene Dilatation enthält:

$$\varepsilon_{ij} = \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{ll} \right) + \frac{1}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{ll} \quad (69)$$

Unter Voraussetzung einer harmonischen Anregung mit der Kreisfrequenz ω kann die Zeitableitung $\dot{\varepsilon}_{ij}$ gebildet werden und man erhält für den aus beiden Anteilen zusammengesetzten Spannungstensor eines isotropen Materials:

$$\sigma_{ij} = 2(\mu^{el.} + i \cdot \omega \cdot \mu^{vis.}) \cdot \varepsilon_{ij} + (-p + (\lambda^{el.} + i \cdot \omega \cdot \lambda^{vis.}) \cdot \varepsilon_{ll}) \cdot \delta_{ij} \quad (70)$$

Mit der Definition eines komplexen Schubmoduls G^* :

$$G^* = (\mu^{el.} + i \cdot \omega \cdot \mu^{vis.}) \quad (71)$$

und eines komplexen dynamischen Kompressionsmoduls K_1^* :

$$K_1^* = (\lambda^{el.} + i \cdot \omega \cdot \lambda^{vis.}) + \frac{2}{3} (\mu^{el.} + i \cdot \omega \cdot \mu^{vis.}) \quad (72)$$

erhält die Bewegungsgleichung (65) die Form:

$$-\frac{\partial p}{\partial x_j} + 2G^* \cdot \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_j} + \left(K_1^* - \frac{2}{3} G^* \right) \cdot \frac{\partial \varepsilon_{ll}}{\partial x_j} = \rho \cdot \frac{\partial^2 s_i}{\partial t^2} \quad (73)$$

Erfolgt die Ausbreitung der Welle in positive x-Richtung (x_1), verschwinden die partiellen Ableitungen nach y (x_2) und z (x_3) aus Symmetriegründen. Die longitudinale Ausbreitungsmoden der Schallwelle korrespondiert mit einer Verschiebung s parallel zur Ausbreitungsrichtung x . Im Deformationstensor ist somit nur das erste Element ε_{11} verschieden von Null. Damit vereinfacht sich Gleichung (73) zu:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \left(\frac{4}{3}G^* + K_1^*\right) \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \rho \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} \quad (74)$$

Mit dem statischen Kompressionsmodul K_0

$$K_0 = \rho \cdot \frac{\partial p}{\partial \rho} \quad (75)$$

lässt sich folgende Beziehung ableiten:

$$-\frac{\partial p}{\partial x} = K_0 \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \quad (76)$$

Einsetzen von Gleichung (76) in Gleichung (74) liefert schließlich die Wellengleichung zur Ausbreitung von longitudinalen Schallwellen:

$$\left(\frac{4}{3}G^* + K^*\right) \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = \rho \cdot \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}, \quad (77)$$

wobei K^* der komplexe Kompressionsmodul ist. Der Ausbreitung einer longitudinalen Schallwelle zuordenbare komplexwertige Modul $L^* = \frac{4}{3}G^* + K^*$ wird als Longitudinalmodul bezeichnet.

Mit dem Ansatz einer ebenen harmonischen Welle:

$$s(x, t) = s_0 \cdot \exp(-i \cdot (\omega \cdot t - k^* \cdot x)), \quad (78)$$

der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi \cdot f$ und der komplexen Wellenzahl k^* :

$$k^* = \frac{\omega}{c} + i \cdot \alpha = \frac{2\pi \cdot f}{c} + i \cdot \alpha \quad (79)$$

ergibt sich der Longitudinalmodul L^* zu:

$$L^* = \left(\frac{4}{3} G^* + K^* \right) = \frac{\rho \cdot c^2}{1 - \frac{i \cdot \alpha \cdot c}{\omega}} \quad (80)$$

In Gleichung (80) ist c die longitudinale Schallgeschwindigkeit ($c = c_L$) und α der Schalldämpfungskoeffizient. In Flüssigkeiten und Gasen, die einen vernachlässigbaren Schubmodul ($K^* \gg G^*$) aufweisen, gilt:

$$L^* = \left(\frac{4}{3} G^* + K^* \right) \xrightarrow{K^* \gg G^*} K^* \quad (81)$$

Eine Aufspaltung des komplexwertigen Moduls L^* in Real- und Imaginärteil liefert:

$$L' = \rho \cdot c^2 \cdot \frac{1 - \left(\frac{\alpha \cdot c}{\omega} \right)^2}{\left[1 + \left(\frac{\alpha \cdot c}{\omega} \right)^2 \right]^2}, \quad (82)$$

$$L'' = \rho \cdot c^2 \cdot \frac{2 \cdot \frac{\alpha \cdot c}{\omega}}{\left[1 + \left(\frac{\alpha \cdot c}{\omega} \right)^2 \right]^2} \quad (83)$$

Im Fall geringer Dämpfung, d.h. für $\frac{\alpha \cdot c}{\omega} \ll 1$ vereinfachen sich Gleichungen (82) und (83) zu:

$$L' = \rho \cdot c^2, \quad (84)$$

$$L'' = \frac{2 \cdot \rho \cdot c^3 \cdot \alpha}{\omega} \quad (85)$$

Der Dämpfungskoeffizient α beschreibt die Abschwächung der Schallfeldgrößen beim Durchlaufen eines viskoelastischen Mediums. Den ersten Ansatz zur Beschreibung der Schalldämpfung aufgrund von intrinsischen Reibungsverlusten in viskosen Medien lieferte Stokes [113] bereits im Jahre 1845:

$$\alpha_{viskoelastisch, Stokes} = \frac{2 \cdot \eta_s}{3 \cdot \rho \cdot c^3} \cdot \omega^2, \quad (86)$$

mit der dynamischen Scherviskosität η_s .

Unter Berücksichtigung der Volumenviskosität η_v ergibt sich der viskoelastische Dämpfungsbeitrag aufgrund von innerer Reibung in viskosen Medien [114] zu:

$$\alpha_{viskoelastisch} = \frac{\left(\frac{4}{3} \cdot \eta_s + \eta_v\right)}{2 \cdot \rho \cdot c^3} \cdot \omega^2 \quad (87)$$

Ein weiterer intrinsischer Mechanismus in amorphen Materialien beruht auf der endlichen Wärmeleitfähigkeit eines Mediums. Die im Schallfeld hervorgerufenen Zustandsänderungen sind dann weder adiabatisch noch isentrop und führen somit zu Energiedissipation.

Im Grenzwert niedriger Frequenz ergibt sich folgender Ausdruck für die intrinsische viskothermische Absorption [115]:

$$\alpha_{viskothermisch} = \frac{\Lambda}{2 \cdot \rho \cdot c^3 \cdot C_p} \cdot (\kappa - 1) \cdot \omega^2, \quad (88)$$

mit dem Isentropenexponent $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$, der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p , der Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v und der Wärmeleitfähigkeit Λ .

Im Allgemeinen werden viskoelastische und viskothermische Absorption in amorphen Materialien zusammengefasst und als klassische Dämpfung bezeichnet:

$$\alpha_{kl} = \frac{\omega^2}{2 \cdot \rho \cdot c^3} \cdot \left[\left(\frac{4}{3} \cdot \eta_s + \eta_v \right) + \Lambda \cdot \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right] \quad (89)$$

Eine gebräuchliche Art ist es den Absorptionskoeffizienten entlang der Wellenlänge $\lambda = \frac{c}{f}$ darzustellen:

$$(\alpha\lambda)_{kl} = \frac{2\pi^2}{\rho \cdot c^2} \cdot \left[\left(\frac{4}{3} \cdot \eta_s + \eta_v \right) + \Lambda \cdot \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right] \cdot f \quad (90)$$

2.6.2 Ultraschalldämpfung in teilkristallinen Polymeren

Teilkristalline Polymere bilden ein granulares Mehrphasensystem aus amorphen und kristallinen Bereichen. Neben den im vorangegangenen Abschnitt erläuterten klassischen, intrinsischen Verlusten der amorphen Phase treten beim Durchlaufen einer Schallwelle durch einen Polymerfestkörper weitere Verlustbeiträge auf, welche auf verschiedene Wechselwirkungen zurückgeführt werden können [119]. Der Ultraschalldämpfungskoeffizient α ergibt sich näherungsweise aus der Superposition der einzelnen Beiträge:

$$\alpha = \alpha_{int}^a + \alpha_{int}^k + \alpha_{th} + \alpha_{st} \quad (91)$$

In Gleichung (91) ist α_{int}^a die intrinsische Absorption der amorphen Phase, α_{int}^k die intrinsische Dämpfung der kristallinen Phase, α_{th} ein thermoelastischer Verlustbeitrag durch Wärmetransport zwischen den Phasen und α_{st} die Dämpfung aufgrund von Schallstreuung. Im Folgenden werden die einzelnen Beiträge zur Ultraschalldämpfung erläutert.

a) intrinsische Verluste der amorphen Phase α_{int}^a

Polymere zeigen ein vielfältiges Relaxationsverhalten. Diese molekularen Relaxationen, wie beispielsweise am Glasübergang, tragen zusätzlich zu den klassischen Verlusten α_{kl} zur intrinsischen Schalldämpfung der amorphen Phase bei. Aus der Definition der Moduln und unter der Annahme eines einzelnen Maxwellrelaxators mit der Relaxationszeit τ folgt für die Dämpfung entlang der Wellenlänge [116,117]:

$$(\alpha\lambda)_{rel} = A_{rel} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (92)$$

mit der Relaxationsamplitude A_{rel} . Wie bereits in Kapitel 2.2 dargelegt, werden ideale Relaxationen in realen Systemen nicht beobachtet. Vielmehr muss von einer Verteilung der Relaxationszeiten ausgegangen werden. Zur Berücksichtigung der Verbreiterung und einer Asymmetrie des Dämpfungsspektrums kann die empirische Havriliak-Negami-Funktion (siehe Kapitel 2.2.1) herangezogen werden. Die Dämpfung entlang der Wellenlänge aufgrund von Relaxationsprozessen schreibt sich mit der HN-Funktion:

$$(\alpha\lambda)_{rel} = A_{rel} \cdot \frac{\sin(\gamma \cdot \vartheta)}{\left[1 + 2 \cdot \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right) + \omega^{2\alpha} \cdot \tau^{2\alpha}\right]^{\gamma/2}}, \quad (93)$$

mit

$$\vartheta = \tan^{-1} \left(\frac{\omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \sin\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right)}{1 + \omega^\alpha \cdot \tau^\alpha \cdot \cos\left(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}\right)} \right) \quad (94)$$

Die intrinsische Dämpfung α_{int}^a der amorphen Bereiche ergibt sich somit aus der Summe der klassischen Dämpfung α_{kl} und dem Relaxationsbeitrag α_{rel} :

$$\alpha_{int}^a = \alpha_{kl} + \alpha_{rel} \quad (95)$$

b) intrinsische Verluste der kristallinen Phase α_{int}^k

Innerhalb der Kristalllamellen beruht die Schalldämpfung im Wesentlichen auf Phonon-Phonon Wechselwirkungen der propagierenden Ultraschallwelle mit thermischen Phononen. Auf der Basis einer Theorie von Woodruff und Ehrenreich [118] geben Adachi et. al. [119] folgenden Ausdruck für diesen intrinsischen Phononstreubeitrag α_{st}^{PP} der Lamellen an:

$$\alpha_{int}^k = \alpha_{st}^{PP} = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot \gamma^2 \cdot \Lambda \cdot T}{c^5} \cdot f^2, \quad (96)$$

mit dem Grüneisen-Parameter γ , welcher die Abhängigkeit der Frequenz von Gitterschwingungen (Phononen) in einem Kristall von der relativen Volumenänderung, die ihrerseits von der Temperatur abhängt, beschreibt.

Abbildung 25 zeigt beispielhaft den nach Gleichung (96) berechneten intrinsischen Dämpfungsbeitrag der Lamellen α_{int}^k in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$. Zur Berechnung wurden typische Materialkennwerte für *i-PP* genutzt ($\gamma = 0,96$ [120], $\Lambda_{Lamelle} = 0,45 \frac{\text{J}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}}$ [121], $c_{Lamelle} \sim 2,85 \text{ mm}/\mu\text{s}$).

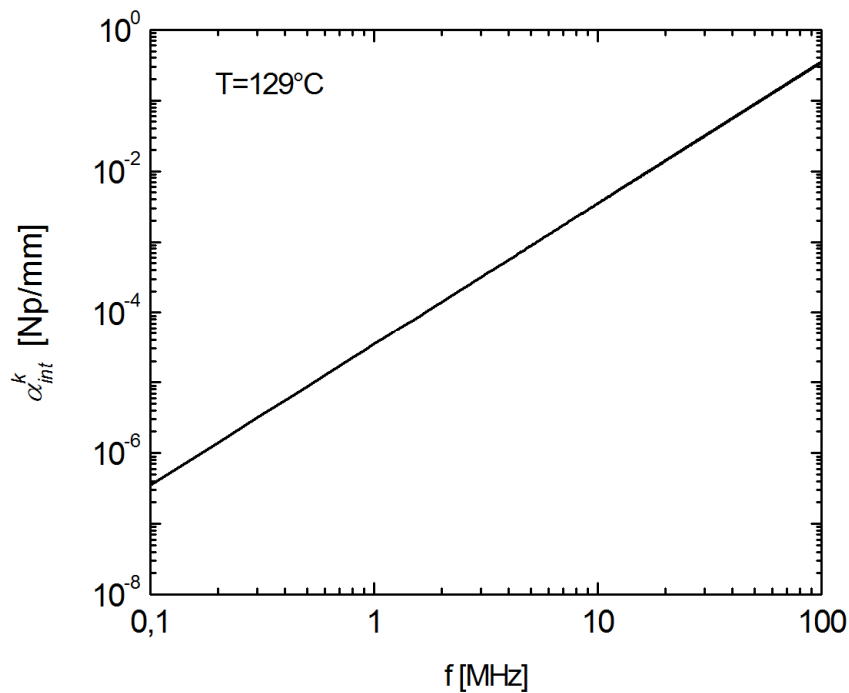


Abbildung 25: Intrinsischer Dämpfungsbeitrag der Lamellen α_{int}^k aufgrund von Phonon-Phonon Streuung in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$

c) *thermoelastische Dämpfung α_{th}*

Durch thermodynamische Kopplung von Druck und Temperatur kommt es innerhalb der Phasen zu unterschiedlichen Temperaturen, die sich an der Phasengrenzfläche in der Ausbildung von Temperaturgradienten äußern. Thermisches Gleichgewicht zwischen benachbarten Domänen kann sich nur bei ausreichend großer mittlerer freier Weglänge l der angeregten Phononen einstellen. Die mittlere freie Weglänge l eines Phonons ist nach der von Debye erstmals benutzten Analogie zur kinetischen Gastheorie proportional zu dessen Wärmeleitfähigkeit Λ , spezifischen Wärmekapazität c_p , Dichte ρ und zur Schallgeschwindigkeit $c = \lambda \cdot f$ [122]:

$$l = \frac{\Lambda}{\rho \cdot c_p \cdot \lambda \cdot f} \quad (97)$$

Nach Zener [123,124,125] führen Temperatenausgleichsprozesse zwischen einzelnen Domänen zur thermoelastischen Dämpfung der Ultraschallwelle. Die charakteristische Relaxationsfrequenz f_0 dieses Prozesses ist für eine Domäne mit Radius a gegeben zu:

$$f_0 = \frac{\Lambda}{\rho \cdot c_P \cdot a^2} \quad (98)$$

Liegt die thermische Relaxationsfrequenz f_0 der entsprechenden Domänenstruktur im Bereich der Messfrequenz, so ist mit einem deutlichen Beitrag α_{th} zur Gesamtdämpfung zu rechnen:

$$\alpha_{th} = \frac{\pi}{c} \cdot \frac{c_P - c_V}{c_V} \cdot \hat{L} \cdot \frac{f_0 \cdot f}{f_0^2 + f^2}, \quad (99)$$

mit dem Strukturparameter \hat{L} , welcher abhängig von der spezifischen Domänenstruktur ist und in der Größenordnung von eins liegt.

Aufgrund unterschiedlicher Domänengröße a tragen im Polymerfestkörper zwei verschiedene Strukturen zur thermoelastischen Dämpfung bei. Zum einen die Kristalllamellen (α_{th}^L) mit einer Domänengröße von $a \sim L_K \sim 10 \text{ nm}$ und somit einer thermischen Relaxationsfrequenz von rund $f_0^L \sim 1 \text{ GHz}$ und zum anderen die sphärolithische Überstruktur (α_{th}^S) mit $a \sim \langle R_s \rangle \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ und einer thermischen Relaxationsfrequenz von rund $f_0^S \sim 100 \text{ Hz}$. Die thermoelastische Dämpfung im teilkristallinen Polymerfestkörper ergibt somit:

$$\alpha_{th} = \alpha_{th}^L + \alpha_{th}^S \quad (100)$$

Abbildung 26 zeigt beispielhaft die thermische Relaxationsfrequenz f_0 nach Zener in Abhängigkeit von der Domänengröße, wobei die für *i-PP* typischen Materialkennwerte zur Berechnung genutzt wurden ($\Lambda \sim 0,2 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{K}}$, $\rho \sim 0,9 \text{ g/cm}^3$ und $c_P \sim 2,3 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$).

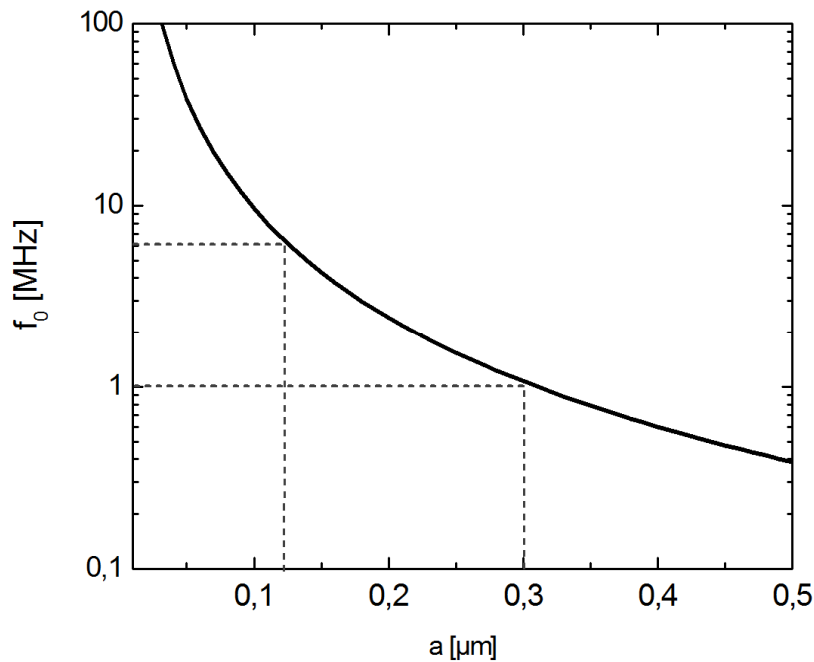


Abbildung 26: thermische Relaxationsfrequenz nach Zener

Wie in Abbildung 26 ersichtlich, zeigen Domänen mit Radien von rund $a \sim 100 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$ entsprechende Relaxationsfrequenzen im Messbereich ($1 \text{ MHz} - 6 \text{ MHz}$).

Abbildung 27 zeigt beispielhaft den thermoelastischen Dämpfungsbeitrag α_{th} nach Zener bei einer Messfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ und einer Temperatur von $T = 129 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Domänengröße a . Zur Berechnung wurden typische Größen für *i-PP* genutzt ($c \sim 1 \text{ mm}/\mu\text{s}$, $\frac{c_P - c_V}{c_V} \sim 9 \cdot 10^{-4}$).

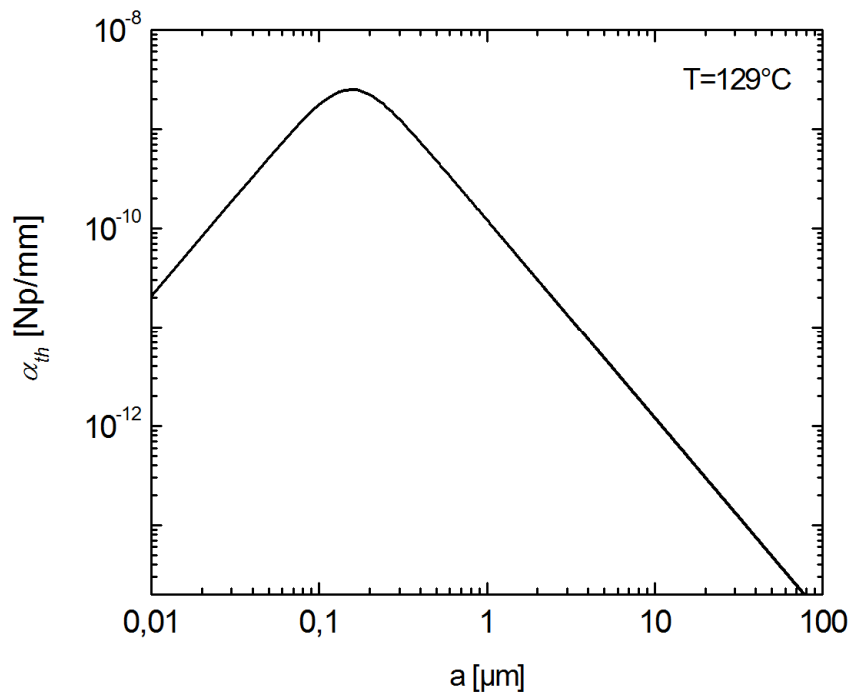


Abbildung 27: Dämpfung aufgrund von thermischen Verlusten in *i-PP* in Abhängigkeit von der Domänengröße a bei einer Frequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ und einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$

Abbildung 28 zeigt beispielhaft die thermoelastische Dämpfung von Lamelle α_{th}^L ($a \sim 10 \text{ nm}$) und sphärolithischer Überstruktur α_{th}^S ($a \sim 30 \mu\text{m}$) von *i-PP* im teilkristallinen Festkörper in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$.

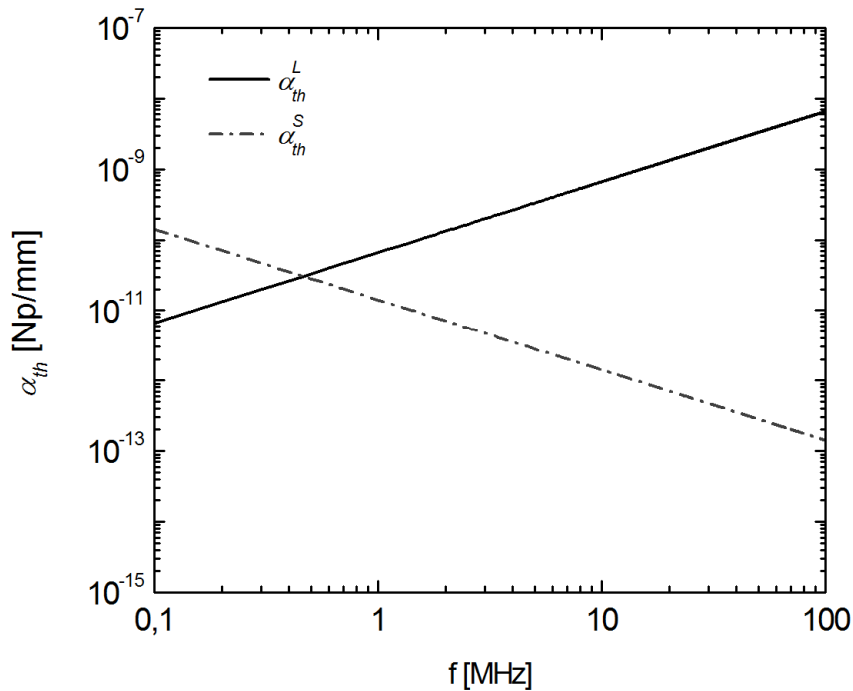


Abbildung 28: Thermoelastische Dämpfung von Lamelle α_{th}^L und sphärolithischer Überstruktur α_{th}^S in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Temperatur von $T = 129\text{ °C}$

d) Schallstreuung α_{st}

Die Schallstreuung resultiert aus Kompressibilitätsunterschieden zwischen den Phasen, wodurch Reflexion und Brechung an den Phasengrenzflächen sowie Beugung an den Korngrenzen erfolgt. Hierbei bleibt die Gesamtenergie des Wellenfeldes erhalten, allerdings wird im Impuls-Transmissions-Experiment (siehe Kapitel 3.1.2) nur der vorwärts gestreute Anteil des Wellenfeldes detektiert. Im Polymerfestkörper sind Dämpfungsbeiträge aufgrund von Schallstreuung an den Korngrenzen der Sphärolithe α_{st}^S sowie aufgrund von Streuung an den Kristalllamellen α_{st}^L zu erwarten. Dementsprechend ergibt sich der Streubetrag im teilkristallinen Polymerfestkörper aus der Addition der einzelnen Beiträge:

$$\alpha_{st} = \alpha_{st}^L + \alpha_{st}^S \quad (101)$$

Zur theoretischen Beschreibung der Schallstreuung in einem partikulären Medium, wie es beispielsweise eine Suspension von Sphärolithen darstellt, wird die dimensionslose Wellenzahl ka betrachtet:

$$ka = \frac{2\pi \cdot a}{\lambda}, \quad (102)$$

wobei a der Partikelradius ist. Je nach Größe von ka wird zwischen Langwellenbereich ($ka < 1$), einem Übergangsbereich ($ka \sim 1$) und dem Kurzwellenbereich ($ka > 1$) unterschieden. Betrachtet man die kristallisierende Polymerschmelze ($\lambda \sim 300 \mu\text{m}$, $a \leq 30 \mu\text{m}$, $ka \leq 0,6$) vereinfacht als Zweiphasensystem von teilkristallinen Kugeln und viskoelastischer Matrix, so ist es naheliegend, zur theoretischen Interpretation des Dämpfungsverhaltens Analogien zum Verhalten von Emulsionen oder Suspensionen im Langwellenbereich auszunutzen. Für die Schallausbreitung in solchen Systemen liegen eine Vielzahl von Arbeiten vor, die letztlich auf der Rayleighschen Streutheorie [126] basieren. Als klassisch müssen die Arbeiten von Epstein und Carhart [127] sowie von Allegra und Hawley [128] (ECAH-Theorie) angesehen werden. Die ECAH-Theorie leitet zugleich viskoinertiale, thermische und Streuverluste einer Suspension aus einem Streuansatz im Langwellenregime ($\lambda > 3a$) [129] ab. Sie ist gültig für den Fall monodisperser Suspensionen sphärischer Partikel bis zu einem Volumenfüllgrad von ca. 30%-40% und berücksichtigt keine Mehrfachstreuung. Eine Erweiterung, welche Mehrfachstreuung einbezieht wurde von Waterman und Truell eingeführt [130]. Abbildung 29 zeigt beispielhaft die mittels Ultraschallspektroskopie gemessene Frequenzabhängigkeit der Schalldämpfung bei einer Temperatur von $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund von Streuung an Glaskugeln ($R \sim 120 \mu\text{m}$, $\phi = 0,1$, $\rho = 2,5 \text{ g/cm}^3$, $c_L = 5585 \text{ m/s}$, $c_T = 3366 \text{ m/s}$) in einer Polypropylenmatrix. Die Ergebnisse sind denen aus vergleichbaren Messungen am Extruder gegenübergestellt. Dabei konnte das gemessene Dämpfungsverhalten durch eine Simulation nach Waterman und Truell (Dämpfung aufgrund von Mehrfachstreuung an viskoelastischen Kugeln unter Vernachlässigung anderer Dämpfungsbeiträge, $\alpha = \alpha_{st}$) bestätigt werden. Die Simulation wurde mit einem von Lellinger [143] entwickelten Programm mit typischen Stoffwerten für *i-PP* durchgeführt.

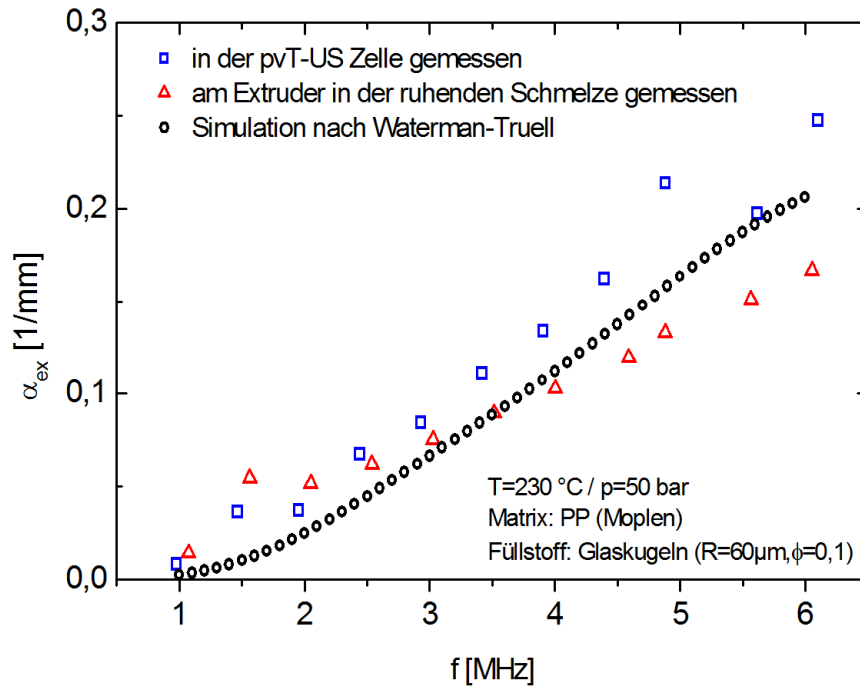


Abbildung 29: Frequenzabhängigkeit der Schalldämpfung bei $T = 230\text{ °C}$ aufgrund von Streuung an Glaskugeln ($R \sim 120\text{ }\mu\text{m}$, $\phi = 0,1$, $\rho = 2,5\text{ g/cm}^3$, $c_L = 5585\text{ m/s}$, $c_T = 3366\text{ m/s}$) in einer Polypropylenmatrix

Unter Vernachlässigung von Mehrfachstreuung kann die Dämpfung in verdünnten Suspensionen mit Füllgrad ϕ aufgrund von Streuung an viskoelastischen Partikeln mit Radius a nach einem Ansatz von Okano [131] berechnet werden:

$$\alpha_{st} = \frac{8\pi^4}{c_0^4} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{K_1 - K_0}{K_1} \right)^2 + \left(\frac{\rho_1 - \rho_0}{2 \cdot \rho_1 + \rho_0} \right)^2 \right] \cdot a^3 \cdot \phi \cdot f^4, \quad (103)$$

mit dem Kompressionsmodul K , wobei der Index 0 die entsprechenden Größen der amorphen Matrix und der Index 1 die Parameter der suspendierten Partikel kennzeichnet. Gleichung (103) basiert auf der Rayleigh-Streutheorie, die einen Grenzfall der ECAH-Theorie darstellt. Da die Strukturgrößen des betrachteten Systems (Lamellendicke $L_K < 10\text{ nm}$ und mittlerer Sphärolithradius $\langle R_s(t) \rangle < 30\text{ }\mu\text{m}$) stets kleiner als die Ultraschallwellenlänge ($\lambda \sim 300\text{ }\mu\text{m}$) sind, kann Gleichung (103) im Rahmen ihrer Gültigkeit zur Berechnung der Schallstreuung an Sphärolithen während der Kristallisation bis zu einem bestimmten Sphärolithvolumenfüllgrad ϕ_s genutzt werden. Analog zum Vorgehen von

Adachi et. al. [119] wird zur Abschätzung der Streubeiträge im teilkristallinen Festkörper ebenso Gleichung (103) verwendet.

Abbildung 30 zeigt beispielhaft die Streubeiträge von Lamellen α_{st}^L und Sphärolithen α_{st}^S in Abhängigkeit von der Frequenz im teilkristallinen Festkörper. Zur Berechnung der Beiträge mittels Gleichung (103), wurden die für *i*-PP typischen Materialkennwerte genutzt, wobei der Beitrag der Lamellen mit $a \sim L_K \sim 10 \text{ nm}$ und $\phi \sim X_{Abs} \sim 0,7$ und der Beitrag der Sphärolithe mit $a \sim \langle R_s \rangle \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ und $\phi \sim \phi_S \sim 1$ abgeschätzt wurde.

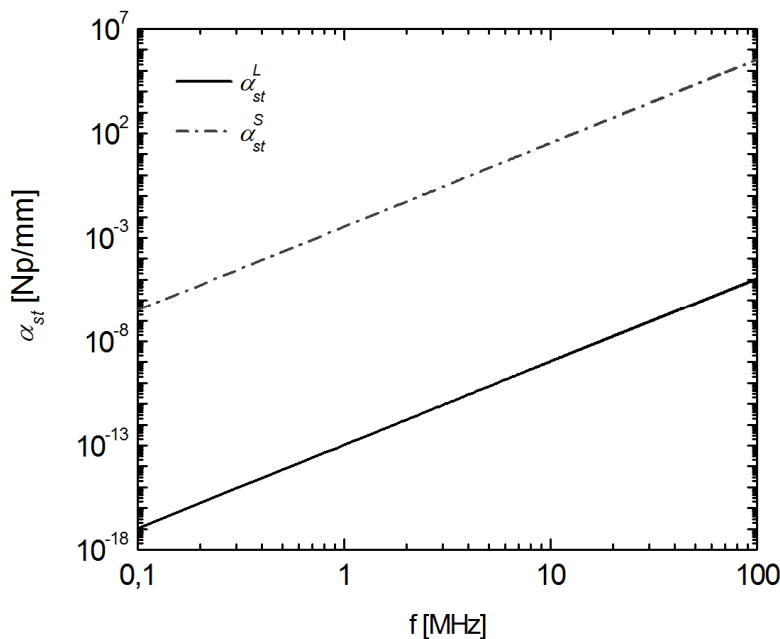


Abbildung 30: Streubeiträge von Lamellen α_{st}^L und Sphärolithen α_{st}^S im teilkristallinen Festkörper in Abhängigkeit von der Frequenz

Die Gesamtdämpfung im Polymerfestkörper ergibt sich näherungsweise aus der Addition der einzelnen Beiträge, wobei die unterschiedlichen Strukturen jeweils eigene Beiträge liefern. Somit lässt sich der Ultraschalldämpfungskoeffizient α in teilkristallinen Polymeren als Superposition der unter den Punkten a)-d) erläuterten Beiträge formulieren:

$$\alpha = \alpha_{int}^a + \alpha_{int}^k + \alpha_{th}^L + \alpha_{th}^S + \alpha_{st}^L + \alpha_{st}^S \quad (104)$$

Abbildung 31 zeigt die oben berechneten Dämpfungsbeiträge (α_{st}^{PP} , α_{th}^L , α_{th}^S , α_{st}^L und α_{st}^S) im teilkristallinen Festkörper von *i*-PP bei einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$ sowie die Summe der einzelnen Komponenten.

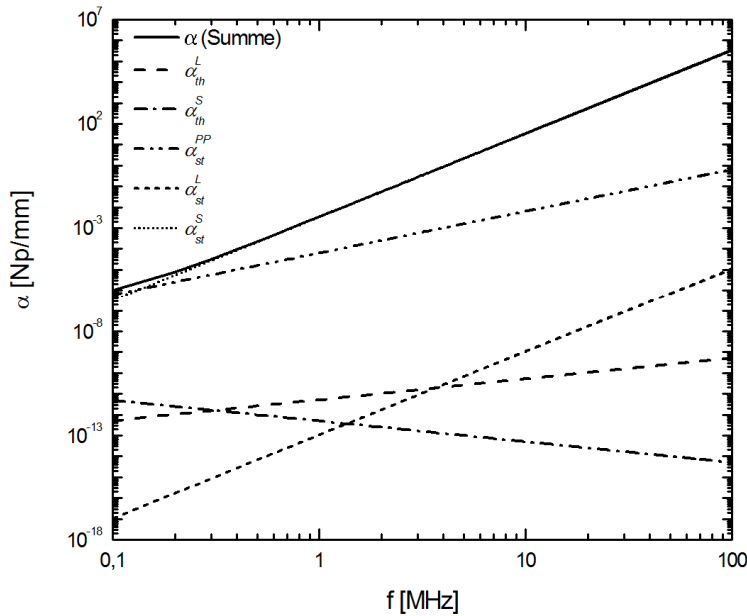


Abbildung 31: Thermoelastische und Streubeiträge (α_{st}^S , α_{st}^L , α_{st}^{PP} , α_{th}^S und α_{th}^L) im teilkristallinen Festkörper von *i*-PP bei einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Frequenz

Wie in der Abbildung ersichtlich, wird die Dämpfung außerhalb eines Relaxationsgebietes im Wesentlichen durch den Streubeitrag α_{st}^S der Sphärolithe dominiert. Andere Streubeiträge sowie thermoelastische Dämpfung liegen im Messbereich von $f = 1\text{ MHz} - 6\text{ MHz}$ einige Größenordnungen unter den Streubeiträgen der Sphärolithe. Dementsprechend ist während der Kristallisation eine Zunahme der Ultraschalldämpfung mit anwachsendem Sphärolithradius $\langle R_s(t) \rangle$ zu erwarten. Im Rahmen des 3-Phasen-Stapelmodells (siehe Kapitel 2.4.2) muss von einem zusätzlichen intrinsischen Beitrag α_{int}^m der steif amorphen Phase ausgegangen werden. Eine Analyse der gemessenen Ultraschalldämpfung während der isothermen Kristallisation von *i*-PP findet in Kapitel 7 statt.

3 Experimentelle Methoden zur Charakterisierung teilkristalliner Polymere

Nachfolgend werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Methoden erklärt. Dabei wird insbesondere die Ultraschallspektroskopie näher betrachtet. Ebenso werden der Aufbau und die Funktionsweise des neuartigen pvT-US-Spektroskops dargelegt.

3.1 Ultraschallspektroskopie

3.1.1 Hintergrund

Als Ultraschall (US) wird der akustische Frequenzbereich von rund 10^4 Hz bis zu 10^9 Hz bezeichnet (siehe Abbildung 32). Messfrequenzen im Ultraschallbereich eignen sich zur Untersuchung von Polymeren, deren Relaxationszeiten typischerweise im Bereich von 10^{-4} s bis 10^{-11} s liegen.

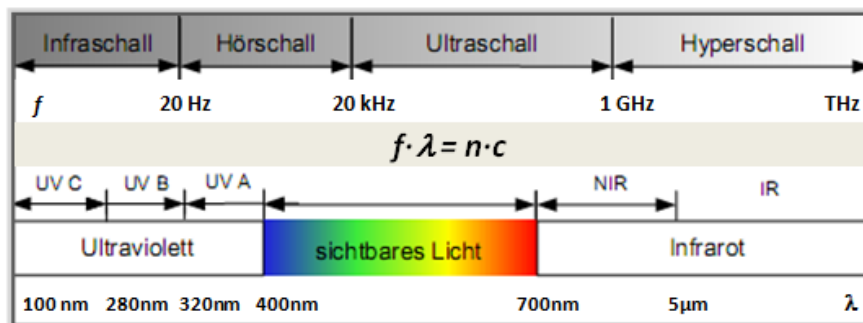


Abbildung 32: Einteilung der Frequenzbereiche

Ultraschallmethoden finden bereits seit den 1950er Jahren Anwendung in Wissenschaft und Technik [132] und wurden durch den Einsatz moderner Technologien stetig weiterentwickelt [133,134,135,136,137,138,139,140].

Die Ultraschallspektroskopie wurde bereits erfolgreich zur Charakterisierung von Polymersystemen eingesetzt [141,142,143,144,145]. Wobei die Messgrößen Schallgeschwindigkeit und Schalldämpfung zur Bestimmung mechanischer sowie struktureller Eigenschaften des Probenmaterials herangezogen werden. Weiterhin lassen sich durch Fouriertransformation des Empfangssignals frequenzabhängige Werte der Schallgeschwindigkeit und der Dämpfung ermitteln. Die Fouriertransformations-Ultraschallspektroskopie (FT-US) [143,146,147] arbeitet mit einem Breitbandimpuls, wobei das Empfangssignal im Zeitbereich erfasst und rechentechnisch in den Frequenzbereich transformiert wird.

Der wesentliche Vorteil gegenüber anderen Messmethoden besteht darin, dass sich die Ultraschallspektroskopie auch bei Partikelkonzentrationen von deutlich über 1 Vol.-% einsetzen lässt, also in einem Konzentrationsbereich, der den optischen Messmethoden zumeist nicht mehr direkt zugänglich, aber in der Praxis häufig anzutreffen ist. Ein weiterer Vorteil gegenüber optischen Methoden ist die Anwendbarkeit bei nicht transparenten Materialien.

Die Fouriertransformations-Ultraschallspektroskopie ist sensitiv auf molekulare Relaxationen des Polymeren und kann überdies zur Bestimmung charakteristischer Strukturgrößen dienen, da sowohl Relaxations- als auch Streubeiträge auftreten.

3.1.2 Messprinzip

Die Ultraschallmessungen wurden in der vorliegenden Arbeit nach der sogenannten Impuls-Transmissions-Methode durchgeführt.

Die Anregung des akustischen Systems erfolgt hierbei durch einen elektrischen Breitbandimpuls, z.B. einen schmalen Nadel- oder Rechteckimpuls. Alternativ können auch Sinus- oder Rechteck-Burst-Signale verwendet werden, welche üblicherweise eine bis sechs Einzelschwingungen enthalten. Der elektrische Impuls wird im Ultraschallsendewandler mittels des piezoelektrischen Effekts in eine mechanische Schwingung umgewandelt. Diese durchläuft dann als longitudinaler Ultraschallimpuls die Probe. Der Empfangswandler

konvertiert den transmittierten Impuls in ein elektrisches Analogsignal, welches anschließend digitalisiert und ausgewertet wird.

Das Prinzip der Impuls-Transmissions-Methode ist in Abbildung 33 dargestellt.

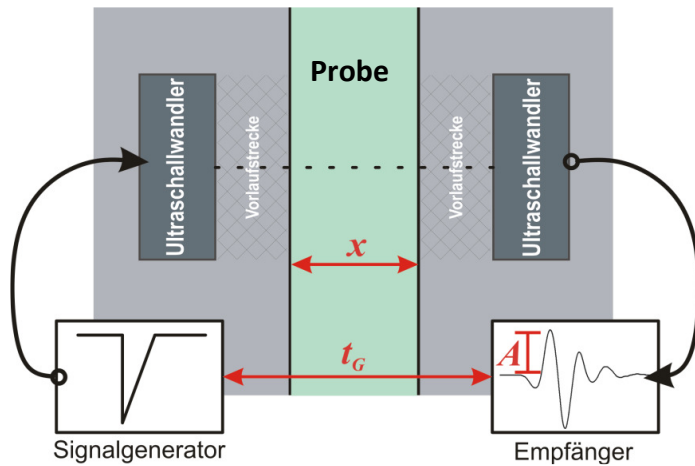


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Impuls-Transmissions-Methode

Beim Transmissionsverfahren wird die Laufzeit t_G des Ultraschallsignals sowie dessen Amplitude A ausgewertet. Die Gesamtlaufzeit t_G setzt sich aus der Laufzeit durch die Probe t_S und der Laufzeit durch die Vorlaufstrecken zusammen. Die Laufzeit t_S durch die Probe ist von dessen Dicke x und longitudinaler Schallgeschwindigkeit c_L abhängig:

$$t_S = \frac{x}{c_L} \quad (105)$$

Zusätzliche Laufzeiten durch die Vorlaufstrecken werden zu einer Laufzeit t_0 zusammengefasst. Die longitudinale Schallgeschwindigkeit c_L des Probenmaterials ergibt somit:

$$c_L = \frac{x}{t_G - t_0} , \quad (106)$$

wobei t_0 durch Kalibrationsmessungen bestimmt werden muss.

Beim Durchqueren der Probe wird die Schallwelle abgeschwächt. Analog dem Lambertschen Gesetz ergibt sich für die Amplitude A des transmittierten Ultraschallsignals:

$$A = A_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (107)$$

Hierbei ist α der Ultraschalldämpfungskoeffizient und A_0 die Senderamplitude. Durch Reflexion der Schallwellen an den Gefäßwänden kommt es zusätzlich zur Abschwächung der Schallwelle. Dies muss durch eine sogenannte Transmissionskorrektur heraus gerechnet werden:

$$A = \hat{T} \cdot A_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot x) \quad (108)$$

Hierbei ist \hat{T} der Transmissionskoeffizient durch die zwei Grenzflächen Gehäusewand-Probe und Probe-Gehäusewand. Er ergibt sich aus der Differenz der akustischen Impedanzen der Probe $Z_S = \rho_S \cdot c_L$ und der Gehäusewand $Z_V = \rho_V \cdot c_{L,V}$. Der Koeffizient \hat{T} wird aus den Schallgeschwindigkeiten in der Probe c_L und in den Vorlaufstrecken im Gehäuse $c_{L,V}$ (Stahl: 6000 m/s) errechnet, wobei die Dichten ρ_V (Stahl: 7500 kg/m³) und ρ_S bekannt sein müssen:

$$\hat{T} = \frac{4 \cdot \rho_V \cdot c_{L,V} \cdot \rho_S \cdot c_L}{(\rho_V \cdot c_{L,V} + \rho_S \cdot c_L)^2} \quad (109)$$

Im Experiment werden die Schallgeschwindigkeit c_L und Dichte ρ_S der Probe direkt erfasst und fließen in die Transmissionskorrektur ein.

Auflösen von Gleichung (108) nach dem Dämpfungskoeffizienten α liefert:

$$\alpha = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{A}{A_0 \cdot \hat{T}}\right) \quad (110)$$

Die Auswertung der gemessenen Ultraschallsignale kann zum einen über die Amplitude des Ultraschallimpulses erfolgen. Hierbei wird ein über das Wandlerspektrum gemittelter Dämpfungskoeffizient bei der Mittenfrequenz der verwendeten Ultraschallwandler erhalten, wobei die Schalllaufzeit am Schwerpunkt des Amplitudenquadrates des Ultraschallimpulses bestimmt wird. Zum anderen kann der empfangene Ultraschallimpuls fouriertransformiert werden. Dadurch können je nach Breite des Wandlerspektrums frequenzabhängige Werte für die Phasengeschwindigkeit und die Ultraschalldämpfung gewonnen werden.

3.2 Druckdilatometrie

Mittels Druckdilatometrie, auch als pvT-Messprinzip (pressure-specific volume-temperature) bezeichnet, kann das spezifische Volumen $v(p, T)$ einer Probe in Abhängigkeit von Druck und Temperatur gemessen werden.

Eine gängige experimentelle Realisierung des Messprinzips stellt die sogenannte Kolben-pvT-Anlage [148,149] dar. Eine schematische Darstellung dieser zeigt Abbildung 34.

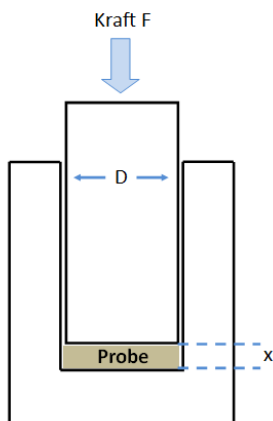


Abbildung 34: Prinzip einer Kolben-pvT-Messzelle

Das Probenmaterial befindet sich hierbei in einem temperierbaren Stahlzylinder mit bekanntem Innendurchmesser D . Über einen Messstempel wird die Probe mit einer Kraft F belastet, wodurch in der Probe ein hydrostatischer Druck erzeugt wird.

Durch Variation der Temperatur, des Drucks oder bedingt durch Zustandsänderungen des Materials ändert sich das spezifische Volumen und somit auch das Probenvolumen $V(p, T)$. Dies wird durch eine Bewegung des Messstempels ausgeglichen. Bei bekannter Probenmasse m und Messung der Probendicke $x(p, T)$ kann das spezifische Volumen $v(p, T)$ der Probe berechnet werden:

$$v(p, T) = \frac{1}{\rho(p, T)} = \frac{V(p, T)}{m} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot x(p, T)}{4 \cdot m} \quad (111)$$

Aus der Änderung des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von Druck und Temperatur werden weitere thermodynamische Größen, wie thermischer Volumenausdehnungskoeffizient β und isotherme Kompressibilität κ abgeleitet [98]:

$$\beta(p, T) = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)_p \quad (112)$$

$$\kappa(p, T) = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\Delta v}{\Delta p} \right)_T \quad (113)$$

Weiterhin lassen sich mittels Druckdilatometrie Zustandsänderungen, wie Phasenumwandlungen oder Glasübergänge beobachten. Abbildung 35 zeigt den Verlauf des spezifischen Volumens eines teilkristallinen Polymers (Polypropylen) beim Abkühlen aus der Schmelze sowie beim Aufheizen unter verschiedenen Drücken.

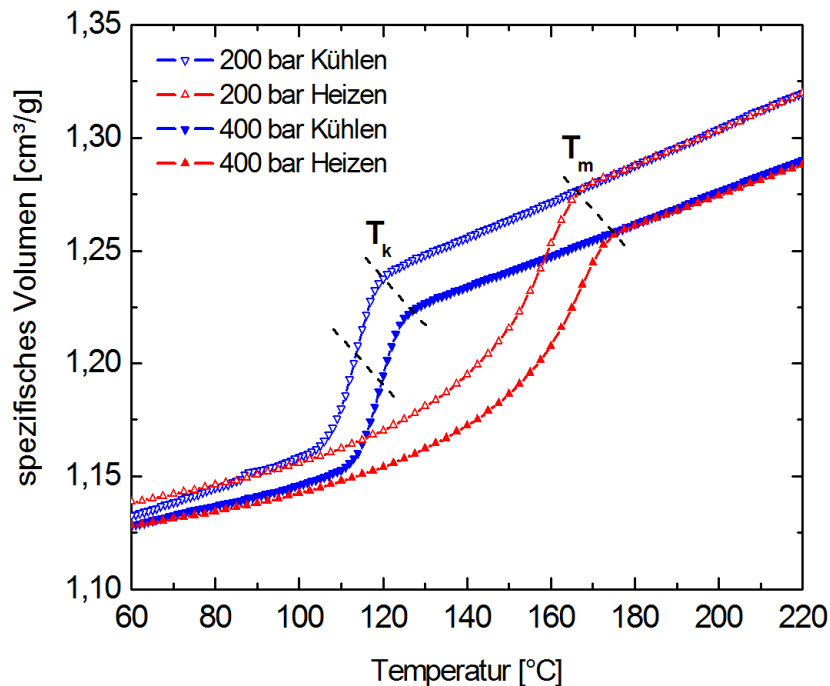


Abbildung 35: Verlauf des spezifischen Volumens bei der nicht-isothermen Kristallisation und beim Schmelzen von Polypropylen (Kühl- / Heizrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5 \text{ K/min}$)

Der rasche Abfall bzw. Anstieg des spezifischen Volumens markiert die Kristallisation bzw. das Aufschmelzen des Materials.

Ebenso können mittels Druckdilatometrie Phasenumwandlungskinetiken analysiert werden. Abbildung 36 zeigt den Verlauf des spezifischen Volumens bei isothermer Kristallisation von Polypropylen. Die Änderung des spezifischen Volumens wird dabei im Allgemeinen mit der Volumenabnahme bei der Bildung der kristallinen Phase verknüpft. Hierbei entspricht der Quotient $\frac{v_0 - v(t)}{v_0 - v_\infty}$ der relativen Kristallinität ϕ_k , wobei v_0 und v_∞ die spezifischen Volumina zu Beginn (Schmelze) und nach Abschluss der Kristallisation sind.

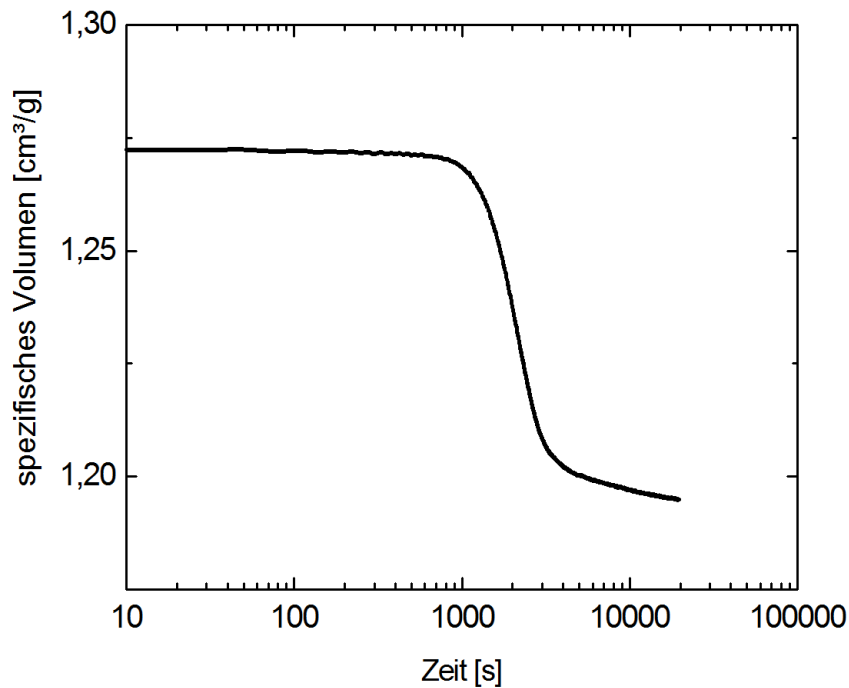


Abbildung 36: Verlauf des spezifischen Volumens bei isothermer Kristallisation von Polypropylen bei $T = 129\text{ °C}$ und Atmosphärendruck

Wie bereits dargelegt, entspricht unter der Annahme einer konstanten Dichte innerhalb der teilkristallinen Aggregate, die relative Kristallinität ϕ_k näherungsweise dem Sphärolithvolumenfüllgrad ϕ_s ($\phi_s \approx \phi_k$). Im Rahmen der Avrami-Theorie können hieraus die Koeffizienten k und n abgeleitet werden:

$$\phi_s(t) \approx \phi_k(t) = \frac{v_0 - v(t)}{v_0 - v_\infty} = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (114)$$

Abbildung 37 zeigt die Entwicklung des Sphärolithvolumenfüllgrades ϕ_s bei isothermer Kristallisation von Polypropylen bei $T = 129\text{ °C}$ und Atmosphärendruck.

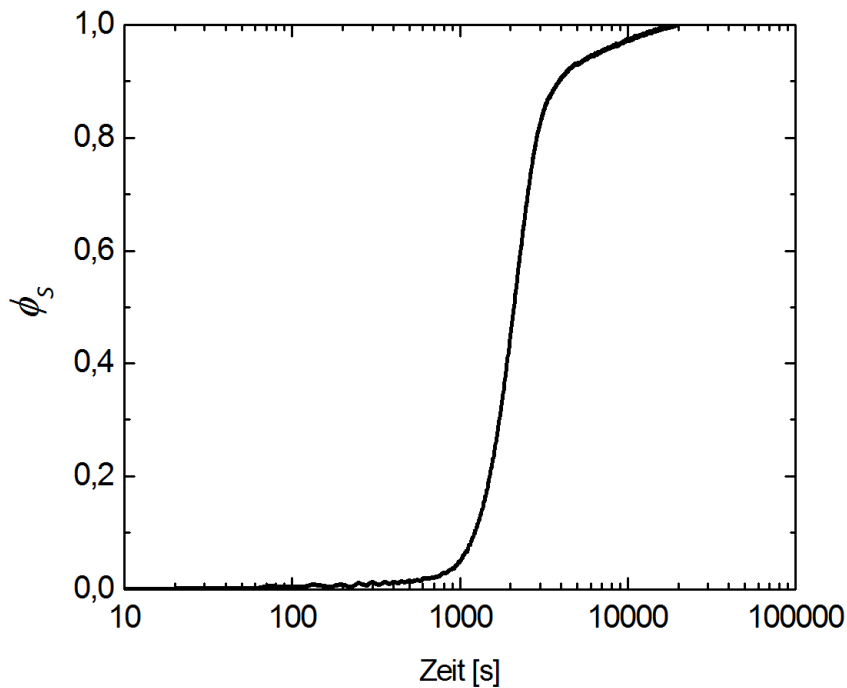


Abbildung 37: Entwicklung des Sphärolithvolumenfüllgrades ϕ_s bei isothermer Kristallisation von Polypropylen bei $T = 129\text{ °C}$ und Atmosphärendruck

Die Beschreibung der pvT-Daten durch empirische oder theoretische Zustandsgleichungen ermöglicht weiterhin eine molekulare Interpretation der Daten [150,151,152].

Die häufig angewandte, empirische Zustandsbeschreibung nach Tait [153] lautet:

$$v(p, T) = v(0, T) \cdot \left[1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right], \quad (115)$$

mit der Konstante C und dem temperaturabhängigen Tait-Parameter $B(T)$:

$$B(T) = B_0 \cdot \exp(-B_1 \cdot T) \quad (116)$$

B_0 und B_1 sind Konstanten. Die druckfreie Isobare $v(0, T)$ kann durch ein Polynom erster oder höherer Ordnung ausgedrückt werden. Die Tait-Gleichung (115) findet zur Beschreibung der pvT-Daten von Polymergläsern, teilkristallinen Polymeren und Polymerschmelzen Anwendung. Hierbei erweist sich die Konstante C für die meisten Polymere als universell mit einem Wert von $C = 0,0894\text{ C}$ [148,150].

3.3 pvT-Ultraschall-Spektroskopie

Der Begriff pvT-Ultraschall-Spektroskopie (pvT-US) bezeichnet im Folgenden die in dieser Arbeit entwickelte Kombination von Druckdilatometrie (pvT) und Fouriertransformations-Ultraschallspektroskopie (FT-US) in einem Messaufbau. Hierzu wurde ein neuartiges, experimentelles pvT-US-Spektroskop konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen.

Die Kombination von Ultraschallspektroskopie und Druckdilatometrie erlaubt eine parallele Messung von Schallgeschwindigkeit, Schalldämpfung und Dichte des Probenmaterials in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Beide Methoden können Zustandsänderungen des Probenmaterials detektieren und ermöglichen somit eine zeitaufgelöste Verfolgung von Kristallisationsvorgängen. Weiterhin erlaubt diese Methodenkombination den Vergleich einer klassischen Methode zur Verfolgung der Polymerkristallisation mit der Ultraschallspektroskopie. Da die FT-US bisher kaum zur Verfolgung von Kristallisationsvorgängen in Polymeren eingesetzt wurde, erscheint ein solcher Vergleich zur Validierung der Ergebnisse sinnvoll. Ebenso können in weiteren Ausbaustufen der Messzelle zusätzliche Methoden zur Polymercharakterisierung, wie etwa Leitfähigkeitsmessung [154], integriert werden.

Da eine absolute Kalibrierung von Ultraschallmessungen mit konstantem Wandlerabstand sehr schwierig ist und große Fehler aufweist, ist in allen folgenden Abbildungen immer die Exzessdämpfung α_{ex} dargestellt, welche die Änderung des Dämpfungskoeffizienten in Bezug auf den Wert zu Beginn des Experiments angibt.

Abbildung 38 zeigt beispielhaft die Auswertung einer Messung von longitudinaler Schallgeschwindigkeit c_L und Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizient α_{ex} beim Abkühlen des glasbildenden Polymers Polymethylmethacrylat (PMMA) bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

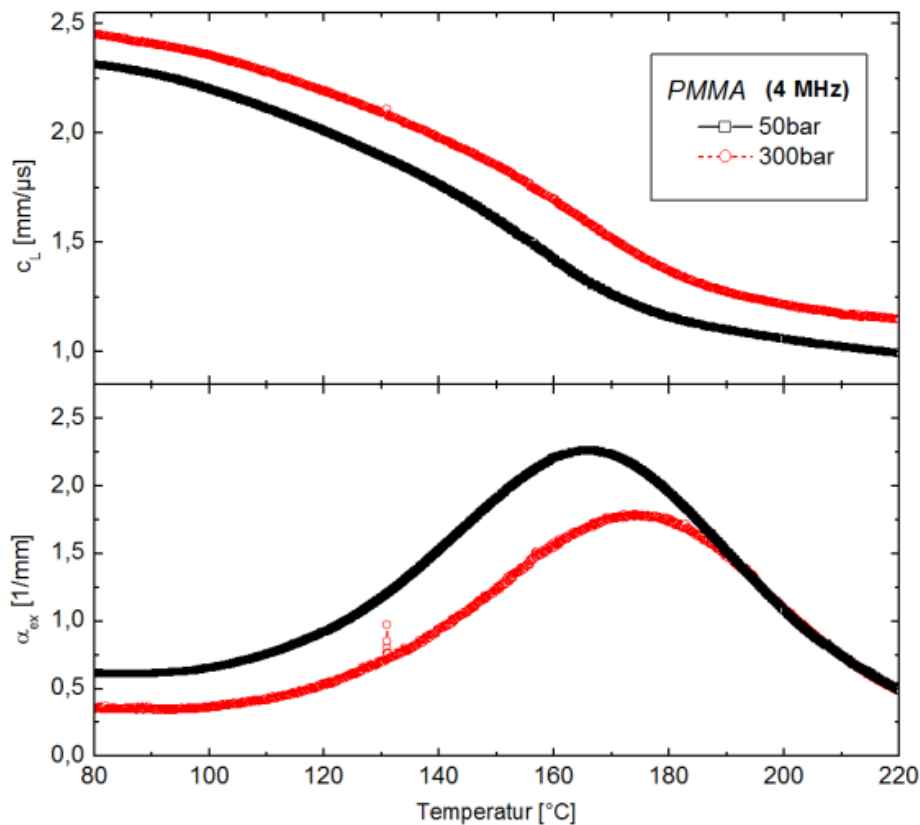


Abbildung 38: longitudinale Schallgeschwindigkeit c_L und Ultraschallexzessdämpfungskoeffizient α_{ex} beim Abkühlen von *PMMA* bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ in Abhängigkeit von der Temperatur (Kühlrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5 \text{ K/min}$)

Das Dämpfungsmaximum bei einer Temperatur von rund $T \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$, welches mit einer Stufe der Schallgeschwindigkeit einhergeht, ist auf die bereits vorgestellte α -Relaxation zurückzuführen. Da *PMMA* ein amorphes Polymer ist, treten keine Streubeiträge auf. Das Verhalten in Abbildung 38 ist typisch für einen polymeren Glasbildner. Abhängig von der Messfrequenz zeigt die polymere Schmelze bei hohen Temperaturen Eigenschaften einer Flüssigkeit. Bei tiefen Temperaturen frieren Freiheitsgrade ein und das Material zeigt Eigenschaften eines amorphen Festkörpers (Glas). Aus der Temperaturverschiebung des Maximums des Exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} in Abhängigkeit des Drucks, kann auf eine Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur geschlossen werden.

Die mittels Fouriertransformation bestimmte Frequenzabhängigkeit des Ultraschallexzessdämpfungskoeffizient α_{ex} des oben gezeigten Beispiels ist in Abbildung 39 dargestellt. Es zeigt sich die typische Frequenzverschiebung, wie sie sich aus der Zeit-Temperatur Äquivalenz (VFT-Gleichung) ergibt.

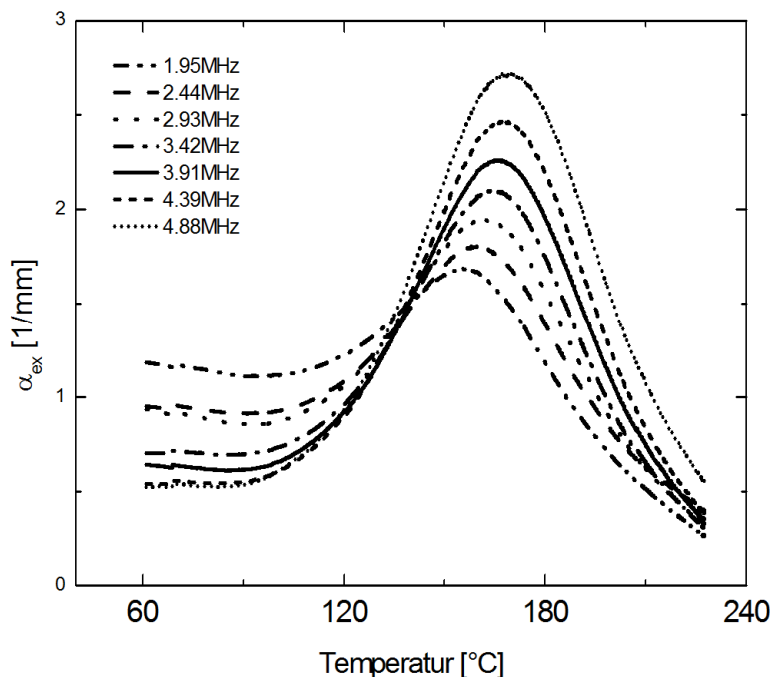


Abbildung 39: Frequenzabhängigkeit des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} beim Abkühlen von *PMMA* in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druck von $p = 50 \text{ bar}$

In Abbildung 40 ist beispielhaft das Ergebnis einer Messung beim Abkühlen einer kristallisierenden Polymerschmelze (*i-PP*) unter Druck bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ dargestellt. Die Grafik zeigt die drei Messgrößen spezifisches Volumen v , longitudinale Schallgeschwindigkeit c_L und Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizient α_{ex} sowie daraus abgeleitete Größen (thermischer Volumenausdehnungskoeffizient β , longitudinaler Speichermodul L' und longitudinaler Verlustmodul $\Delta L''$). Bereits in dieser Darstellung zeigt sich der Einfluss des Drucks auf die Kristallisation in der Verschiebung der Kurven abhängig vom Kristallisationsdruck.

Der erste Graph zeigt die Abnahme des spezifischen Volumens v beim Abkühlen der Polymerschmelze. Durch die Kristallisation des Probenmaterials bei einer Temperatur von rund $T \sim 120 \text{ °C}$ kommt es zu einer raschen Abnahme des spezifischen Volumens, aufgrund der höheren Dichte der kristallinen Phase.

Im zweiten Bild ist die Temperaturabhängigkeit des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten β dargestellt. Dieser ergibt sich aus der Änderung des spezifischen Volumens.

Der dritte Graph zeigt den Verlauf der longitudinalen Schallgeschwindigkeit c_L bei der nicht-isothermen Kristallisation. Analog zum Verlauf des spezifischen Volumens ist der Übergang zum teilkristallinen Festkörper durch eine Stufe markiert.

Der vierte Graph zeigt den Exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} in Bezug auf den Startwert des Experiments bei einer Temperatur von $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Auch hier bildet sich der Übergang zum teilkristallinen Festkörper durch einen sprunghaften Anstieg ab. Dies ist auf die, in Kapitel 2.6.2 diskutierten, zusätzlichen Dämpfungsbeiträge gegenüber der amorphen Schmelze zurückzuführen. Das Maximum bei einer Temperatur von rund $T \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist durch den bereits vorgestellten Glasübergang begründet.

Die letzten beiden Graphen zeigen den Speicher- bzw. Verlustanteil des Longitudinalmoduls, wobei die Berechnung des Verlustmoduls $\Delta L''$ mit dem Exzessdämpfungskoeffizienten erfolgte und somit die Änderung gegenüber der amorphen Schmelze angibt. Beide Größen spiegeln im Wesentlichen die Verläufe von Schallgeschwindigkeit und Exzessdämpfung wider.

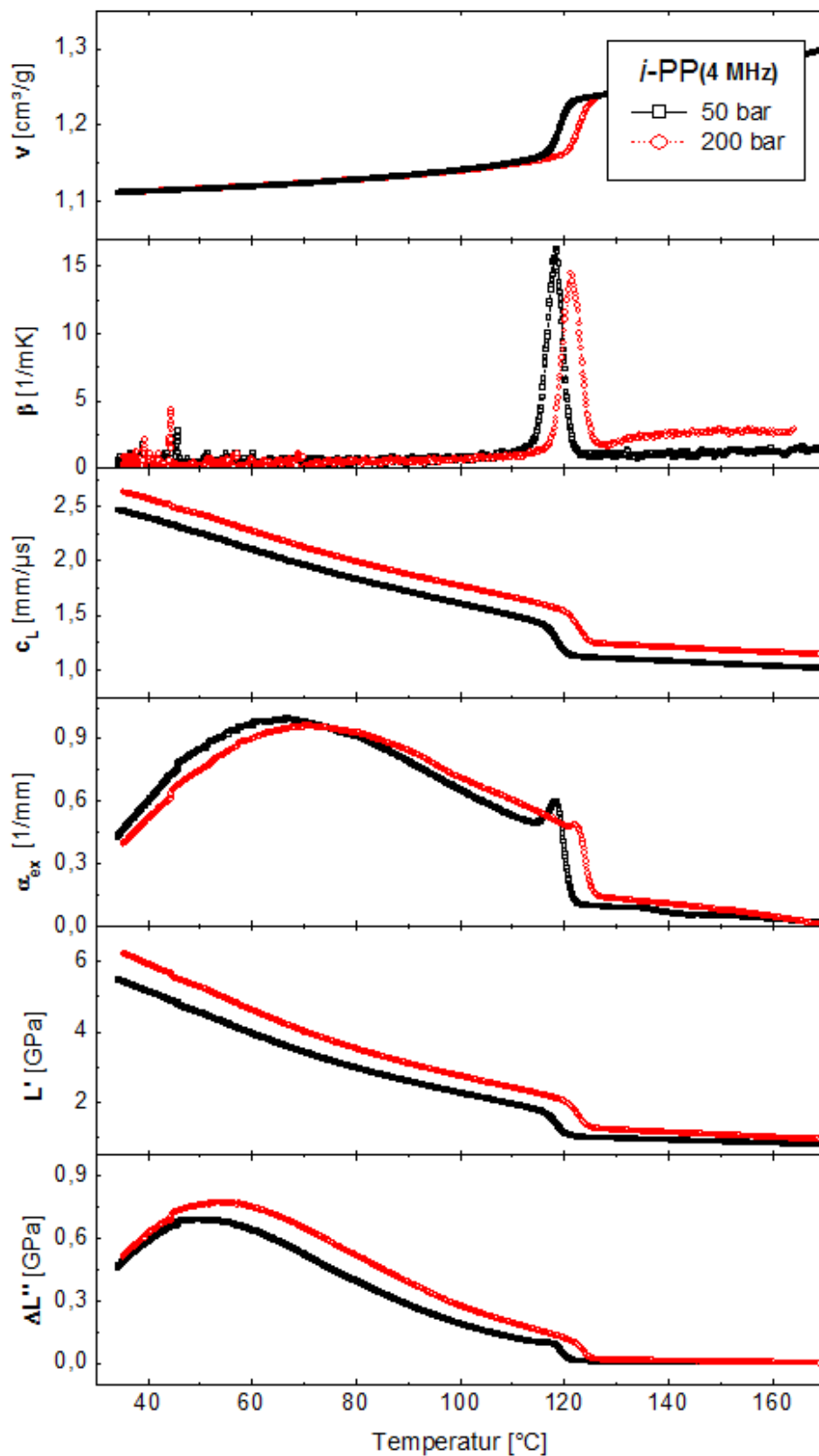


Abbildung 40: Ergebnis einer pvT-US-Messung bei der nicht-isothermen Kristallisation unter Druck von *i*-PP (Kühlrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5 \text{ K/min}$)

3.3.1 Experimenteller Aufbau des pvT-US-Spektroskops

Der experimentelle Aufbau des pvT-US-Spektroskops ähnelt dem einer Kolben-pvT-Anlage, wobei im Messstempel und in der Basis der Messzelle jeweils ein Ultraschallwandler integriert ist. Die Messzelle wurde derart konstruiert, dass die bei der Schmelzverarbeitung von Polymeren üblichen Drücke und Temperaturen nachgestellt werden können, wobei die mechanische Belastungen auf die Messzelle und daraus folgende Verformungen während eines Drucksprungs durch eine FEM-Simulation optimiert wurden. So lassen sich Schallgeschwindigkeit, Dämpfung und Dichte des Probenmaterials über einen Temperaturbereich von $T \sim 20^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur) bis ca. $T \sim 250^\circ\text{C}$ und bei Drücken von bis zu 1000 bar (abhängig von der Viskosität der Probe) ermitteln. Abbildung 41 zeigt den schematischen Aufbau der pvT-US-Messzelle.

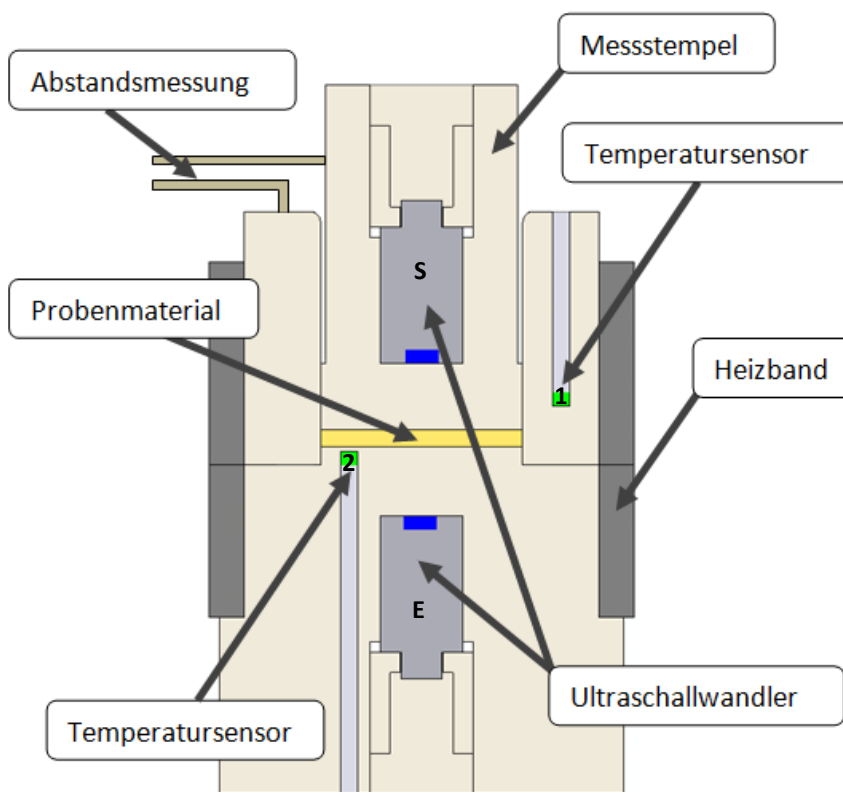


Abbildung 41: Schematischer Aufbau der pvT-US-Messzelle

Die Probendicke wird indirekt über den Abstand zweier Metallstifte bestimmt, wobei ein Stift am Zylinder der Messzelle und der zweite am Messstempel angebracht ist. Die Abtastung des Abstandes erfolgt durch einen Laserscanner (LS-3100) der Firma *Keyence*.

Ein geteiltes Heizband der Firma *Keller Ihne & Tesch*, welches durch ein Regelgerät der Firma *Eurotherm* angesteuert wird, übernimmt die Temperierung der Zelle. Zur Regelung der Messzellentemperatur und zur Messung der Proben temperatur befinden sich zwei Temperatursensoren (Pt 100, *JUMO*) im Körper der Zelle (siehe Abbildung 41: 1, 2), wobei Sensor 2 zur Messung der Proben temperatur dient.

Die erforderlichen Drücke werden durch eine hydraulische Laborpresse vom Typ PW 20 H der Firma *PO Weber* auf den Messstempel übertragen.

Den Kern der Messzelle bilden die zwei gegenüberliegenden Ultraschallwandler, wobei der obere Wandler als Sender (siehe Abbildung 41: S) und der untere als Empfänger (siehe Abbildung 41: E) dient. Die technischen Daten können aus Tabelle 2 entnommen werden.

Wie bereits dargelegt, erfolgt die Anregung der Ultraschallwandler durch einen elektrischen Rechteckimpuls (Pulsdauer $\Delta t_{puls} = 98 \text{ ns}$). Dieser wird mittels einer Pulserkarte vom Typ PCI-PR300 der Firma *US-Ultratek* erzeugt. Das Auslesen des Empfangswandlers erfolgt durch eine Oszilloskopkarte (Typ: DP235, Fa. *Acquiris*).


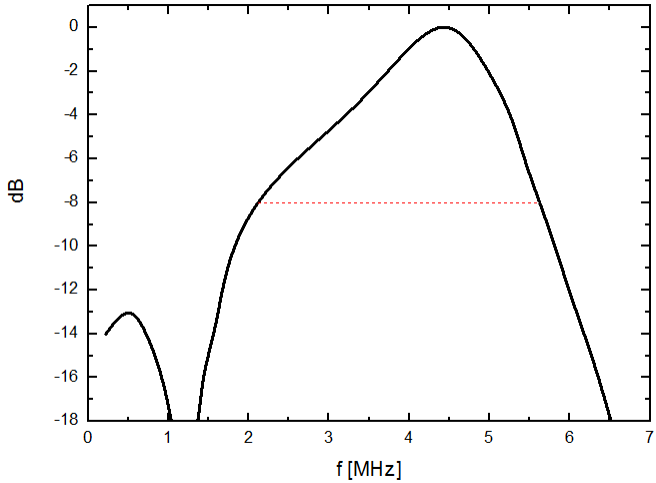
Hochtemperatur-Senkrecht-Prüfkopf (GE Inspection Technologies / Krautkramer)	
Schwinger	Abmessung: $\varnothing 7,0 \text{ mm}$ Material: Piezo-Keramik Mittenfrequenz: $f = 4 \text{ MHz}$
Gehäuse	Abmessungen: $\varnothing 16,0 \text{ mm} / \text{H } 32,0 \text{ mm}$ Material: Edelstahl Anschluss: Lemobuchse Gr. 00, oben
Betriebsparameter	Geeignet für Durchschallungstechnik im Dauerbetrieb Zulässige Prüfkopf Temperatur: $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Zulässiger Druck auf Kontaktfläche: $p = 800 \text{ bar}$ Koppelmittel: ZGT bis $T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Abbildungen	
Wandlerspektrum	

Tabelle 2: technische Details der eingesetzten Ultraschallwandler

Der Gesamtaufbau des pVT-US-Spektroskops ist in Abbildung 42 gezeigt.

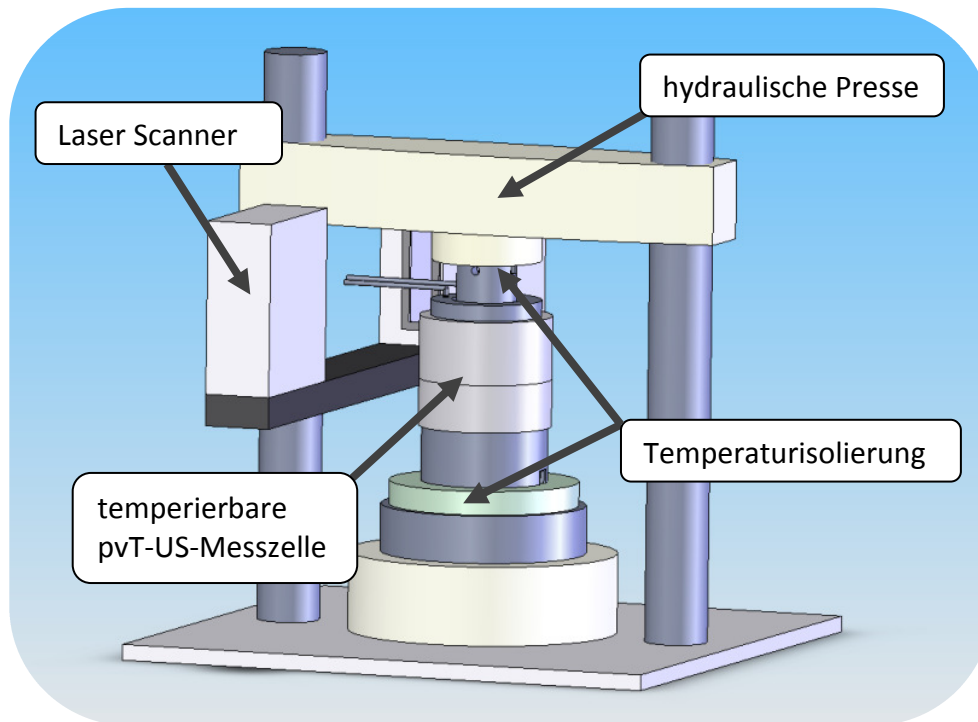


Abbildung 42: CAD-Zeichnung des Gesamtaufbaus

3.3.2 Datenerfassung und Kalibration

Sämtliche Messgrößen werden digital durch einen Messrechner erfasst und abgespeichert. Die Auswertung erfolgt, indem der primär interessante, zuerst empfangene Signalteil durch eine Fensterfunktion vom übrigen detektierten Signal separiert wird. Das so separierte Signal kann nach verschiedenen Methoden ausgewertet werden: Laufzeit- und Amplitudenmessung im Zeitbereich, oder Fouriertransformation und Analyse im Frequenzbereich. Die von Lellinger entwickelte Software DKI_MEAS übernimmt diese Aufgabe und kann zugleich die Ansteuerung der Elektronik der Ultraschallwandler sowie von weiteren Systemkomponenten übernehmen [155,156]. Der Aufbau des Datenerfassungssystems ist in Abbildung 43 gezeigt.

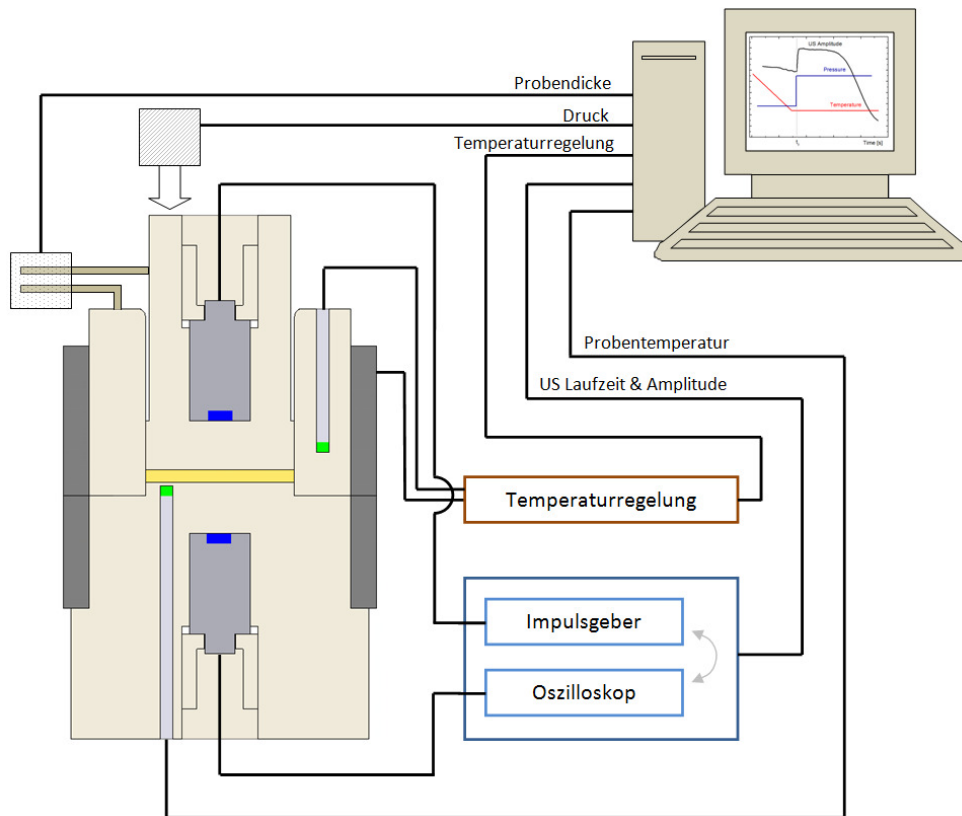


Abbildung 43: Messzelle und Datenerfassungssystem

Wie bereits beschrieben muss die Signallaufzeit t_0 durch die Vorlaufstrecken gesondert bestimmt werden. Weiterhin führen Temperierung sowie Druckbelastung zur Kontraktion bzw. Expansion der Messzelle, was sich ebenfalls auf die Signallaufzeit auswirkt. Deshalb müssen vor Inbetriebnahme der Messzelle Kalibrationsmessungen durchgeführt werden. Hierzu wurden verschiedene Proben mit bekannter Schallgeschwindigkeit und konstanter Dicke vermessen sowie Leermessungen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Als Beispiel sei das Ergebnis der Leermessungen zur Kalibration der Abstandsmessung in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in Abbildung 44 gezeigt.

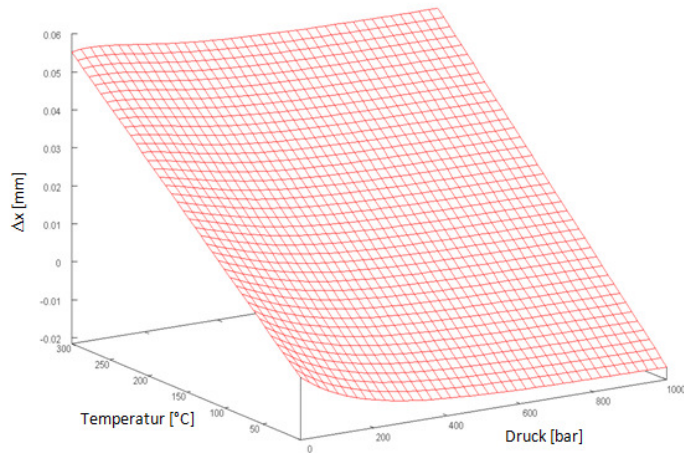


Abbildung 44: Abweichung der gemessenen von der tatsächlichen Probendicke in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Hierbei wird die Ultraschallgeschwindigkeit folgendermaßen korrigiert:

$$c_L(T, p) = \frac{x_M - x_0(T, p)}{\Delta t_M - \Delta t_0(T, p)} , \quad (117)$$

mit den temperatur- und druckabhängigen Korrekturtermen $x_0(T, p)$ und $\Delta t_0(T, p)$, welche mittels Kalibrationsmessungen bestimmt wurden.

Eine korrekte Kalibration vorausgesetzt, ist der Fehler der gemessenen Schallgeschwindigkeiten im Wesentlichen durch die Genauigkeit der Messung der Probendicke bestimmt. Diese lässt sich reproduzierbar mit einer Genauigkeit von $\pm 30 \mu m$ messen. Bei einer Probendicke von $x = 6 mm$ entspricht diese Ungenauigkeit einem Fehler von 0,5% in der Schallgeschwindigkeit.

Zur Überprüfung der Messqualität und zum Ausschluss von Fehlern in der Datenerfassung sowie bei der Auswertung der Messergebnisse wurden Untersuchungen an verschiedenen Polymersystemen durchgeführt.

3.4 Weitere Methoden

3.4.1 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Die dynamische Differenz-Kalorimetrie (engl. *Differential Scanning Calorimetrie*, DSC) ist eine thermoanalytische Methode, bei der eine Prüfsubstanz und ein Referenzmaterial einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen werden, wobei die Differenz der Energiezufuhr (Wärmeströme) zu der Substanz einerseits und dem Referenzmaterial andererseits als Funktion der Temperatur gemessen wird.

Im Messkopf eines Leistungskompensations-DSC befinden sich hierzu zwei voneinander isolierte Öfen, welche Probentiegel aufnehmen können. Hierbei wird ein Ofen mit einem leeren Tiegel bestückt und dient als Referenz. Beim dynamischen Leistungskompensations-Differenz-Kalorimeter wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz elektrisch kompensiert, d.h. die Wärmestromdifferenz ist gleich der elektrischen Heizleistungsdifferenz für die Probe und die Vergleichsprobe.

Die mittlere Temperatur der Tiegel folgt dabei einem vorgegebenen Programm, das aus einzelnen Schritten besteht, in denen die Solltemperatur entweder konstant gehalten oder mit einer konstanten Rate geändert wird. Der schematische Aufbau eines DSC ist in Abbildung 45 dargestellt.

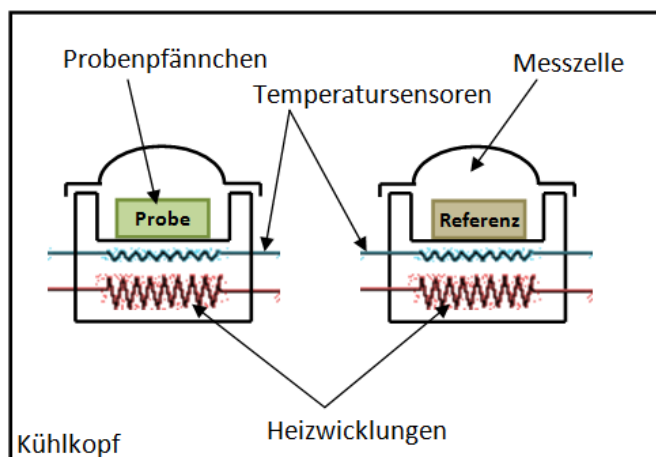


Abbildung 45: Schematischer Aufbau eines DSC-Messkopfes

Mit der DSC können Vorgänge untersucht werden, bei denen Reaktionswärme oder eine Änderung der spezifischen Wärmekapazität auftreten, wie etwa Phasenübergänge, chemische Reaktionen oder Glasübergänge. Derartige Messungen liefern charakteristische Größen, wie Übergangstemperaturen, Kristallisations- bzw. Schmelzenthalpie sowie die spezifische Wärmekapazität oder deren Änderung.

Für kalorimetrische Messung werden Proben mit einer Masse von lediglich einigen Milligramm benötigt.

Zu kalorimetrischen Untersuchungen stand ein DSC-7 der Firma *Perkin Elmer* zur Verfügung. Der Ofen wurde von Stickstoffgas umspült. Die Proben wurden in 40 μ L Aluminium Standardtiegel eingeschlossen.

3.4.2 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie (POLMI) eignet sich zur Charakterisierung der Morphologie im Größenbereich von 1 μ m – 1000 μ m. Im Unterschied zu herkömmlicher Lichtmikroskopie wird im Polarisationsmikroskop die Drehung der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes durch optisch anisotrope Strukturen beobachtet. Bei teilkristallinen Polymeren sorgt die Drehung der Polarisationssebene durch die doppelbrechenden Kristallite für eine Kontrastierung gegenüber den optisch isotropen, amorphen Bereichen.

Mittels Polarisationsmikroskopie können Kristallphasen differenziert und charakteristische Größen, wie Sphärolithradien oder Nukleationsdichte bestimmt werden.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden an Dünnschnitten mit einer Dicke von 10 μ m – 20 μ m mit einem *Leitz* Orthoplan Mikroskop durchgeführt. Die Aufnahme der Bilder erfolgte digital mittels einer *Leica* DC 200.

3.4.3 Röntgenstrukturanalyse

Zur Charakterisierung von kleinsten Kristallstrukturen wird die Röntgenweitwinkelstreuung (engl. *Wide Angle X-Ray Scattering*, WAXS) genutzt, wobei die gestreute Intensität I als Funktion des Streuwinkels 2θ gemessen wird.

Durch elastische Streuung von Röntgenquanten an den Netzebenen des Kristalls kommt es unter entsprechenden Streuwinkeln θ zur konstruktiven Interferenz der kohärent reflektierten Strahlen (vgl. Abbildung 46).

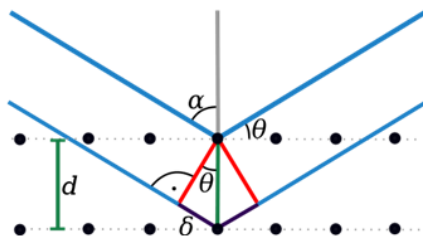


Abbildung 46: Strahlengeometrie

Die Winkel unter denen Intensitätsmaxima auftreten, sind mit den Abständen der streuenden Strukturen d über die Braggsche Gleichung korreliert:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (118)$$

Dabei ist n die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge der genutzten Röntgenstrahlung.

Mit der Weitwinkelmethode (Streuwinkel von $5^\circ - 180^\circ$) lassen sich entsprechend der Braggschen Gleichung kleine Strukturdetails in der Größenordnung von wenigen Å untersuchen. Die Netzebenen, an denen Bragg-Reflexion auftritt, werden mit den Millerschen Indizes hkl indiziert und den kristallographischen Phasen zugeordnet.

Abbildung 47 zeigt beispielhaft die WAXS-Streuspektren ausgewählter Kristallmodifikationen von isotaktischem Polypropylen.

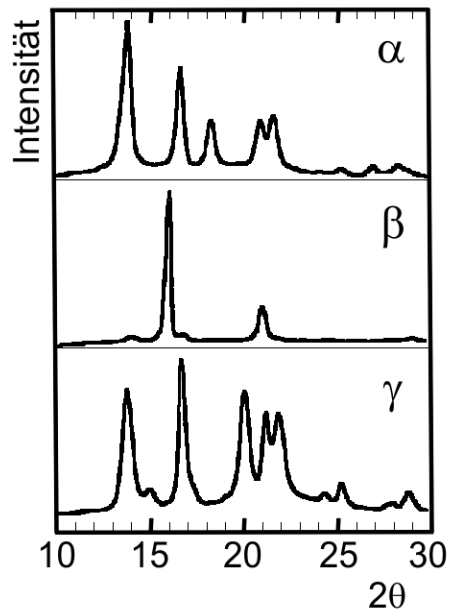


Abbildung 47: WAXS-Spektren von α , β und γ -Modifikation in *i*-PP (nach [157])

Die durchgeführten Röntgenweitwinkelmessungen dienten der Bestimmung des Kristallisationsgrades und der Phasenzusammensetzung der Proben.

Zur Röntgenstrukturanalyse stand ein Diffraktrometer in Bragg-Brentano-Geometrie von Typ D500 der Firma *Siemens* zur Verfügung. Der Röntgengenerator liefert monochromatische Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ (Cu- K_α -Strahlung). Die Eindringtiefe der reflektierten und im Detektor registrierten Röntgenquanten beträgt dabei etwa $0,52 \text{ mm}$ in Polypropylen.

3.4.4 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse

Mittels der dynamisch-mechanischen Thermoanalyse (DMTA) werden mechanische Kenngrößen, wie komplexer Schub- oder Elastizitätsmodul sowie rheologische Parameter, wie dynamische Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz erfasst. Die üblichen kommerziellen Geräte, wie das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Advanced Rheometric Expansion System (ARES) der Fa. *Rheometric Scientific*, arbeiten in einem Frequenzbereich zwischen $10^{-4} - 10^2 \text{ Hz}$.

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben, wird im dynamisch-mechanischen Experiment der komplexe dynamische Schubmodul $G^*(\omega) = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega)$ erfasst.

Neben frequenzabhängigen Messungen bei einer konstanten Temperatur sind auch temperatur- oder zeitabhängige Messungen bei einer oder auch mehreren Frequenzen möglich. Abbildung 48 zeigt beispielhaft die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls bei nicht-isothermer Kristallisation von *i*-PP gemessen bei einer Frequenz von $f = 1 \text{ Hz}$.

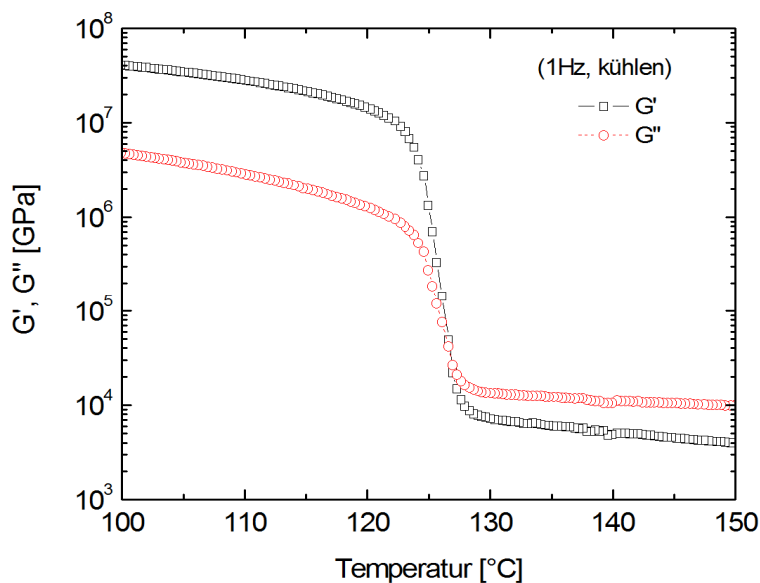


Abbildung 48: Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls bei nicht-isothermer Kristallisation von *i*-PP gemessen bei einer Frequenz von $f = 1 \text{ Hz}$

4 Charakterisierung des Probensystems

Zur Interpretation der Messergebnisse muss eine umfassende Charakterisierung des Probenmaterials vorliegen. Insbesondere liefert die physikalische Charakterisierung der in der pvT-US-Messzelle auskristallisierten Proben wichtige Größen zur Berechnung der Sphärolithwachstumsrate sowie zur Analyse des Dämpfungsverhaltens.

4.1 Hintergrund

Repräsentativ für teilkristalline Polymere, wurde in der vorliegenden Arbeit das Kristallisationsverhalten von metallocen-katalysiertem, isotaktischem Polypropylen (*m i-PP*) untersucht, wobei das verwendete Material (Typ: Metocene® X50251, Hersteller: *LyondellBasell Industries*) bevorzugt in der γ -Modifikation kristallisiert. Dies ist bei handelsüblichen Ziegler-Natta-Typen erst bei sehr hohen Kristallisationsdrücken der Fall. Weiterhin zeichnet sich das untersuchte Polymersystem durch seinen relativ niedrigen Polydispersitätsindex ($U = 1,37$) aus. Nach Angaben des Herstellers enthält dieses kommerzielle Material keine Nukleierungsmittel. Zu eventuellen weiteren Additiven liegen keine Daten vor. Da es sich hierbei jedoch um ein kommerzielles Polymer handelt, ist davon auszugehen, dass es Standardadditive, wie etwa Gleitmittel, Oxidationshemmer oder Antistatik-Zusätze enthält. Diese Zusatzstoffe sowie eventuelle Katalysatorreste oder Verunreinigungen bieten zusätzliche Oberflächen bei der Kristallisation und fördern somit die heterogene Keimbildung.

Isotaktisches Polypropylen ist ein kristallisationsfähiges Polymer. Seine Kette ist linear aufgebaut und weist in jeder Monomereinheit eine Methyl-Seitengruppe auf. Die chemische Struktur der Monomereinheit des Polypropylens ist in Abbildung 49 dargestellt.

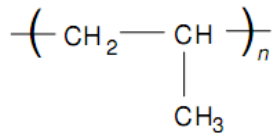


Abbildung 49: Strukturformel von Polypropylen

Als thermoplastisches Polyolefin gehört Polypropylen zu den Kunststoffen mit dem größten Marktanteil [157]. Seine Synthese fand erstmalig in den 1950er Jahren durch die Farbwerke Höchst statt. Gegenwärtig wird die Synthese von isotaktischem Polypropylen vorwiegend durch Niederdruck-Fällungspolymerisation von Propylengas an metallorganischen Ziegler-Natta-Katalysatoren realisiert [158]. Je nach Reaktionsführung können Stereoisomere unterschiedlicher Taktizität synthetisiert werden. Diese unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der CH₃-Seitengruppen (vgl. Abbildung 50).

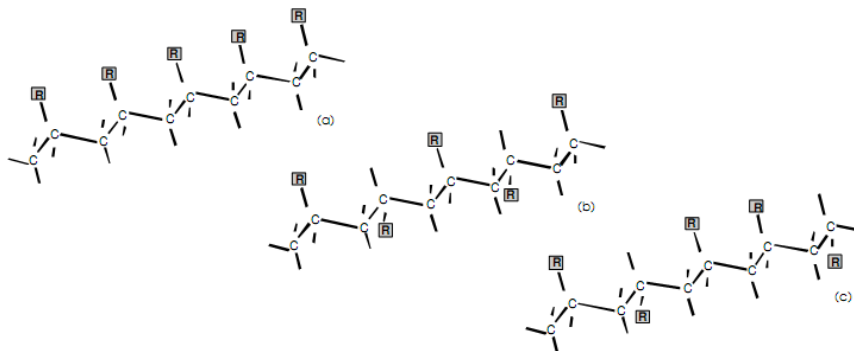


Abbildung 50: Stereoisomere des Polypropylens [159]. R ist die CH₃-Gruppe.
(a) isotaktisch, (b) syndiotaktisch, (c) ataktisch

Stereoisomerie sowie Taktizität des Makromoleküls sind bestimmende Faktoren für die Kristallisationsfähigkeit sowie die resultierende Kristallmodifikation des Materials und beeinflussen somit die mechanischen Eigenschaften des polymeren Festkörpers.

Die Steuerung der Taktizität während der Synthese wurde durch die Entwicklung neuer Katalysatortypen erheblich verbessert. Erstmals gelang Mitte der 1980er Jahre die Synthese von *i*-PP mittels neuartiger stereospezifischer Metallocen-Katalysatoren [160, 161].

Metallocene sind Sandwichverbindungen mit zwei Cyclopentadienylresten, welche als Zentralatom Metalle der VI. Nebengruppe enthalten. Die chemische Struktur eines Metallocen-Komplexes zur Katalyse von *i*-PP ist in Abbildung 51 gezeigt.

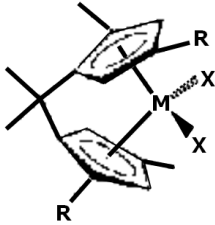


Abbildung 51: Struktur eines Metallocen-Katalysators [157]

Weiterhin ermöglicht der Einsatz von Metallocen-Katalysatoren die Steuerung der Kettenlänge sowie der Polydispersität [162], was sich entscheidend auf rheologische Eigenschaften auswirkt. Der Einsatz von Metallocen-Katalysatoren führt zu einem sehr einheitlichen Aufbau der Polymerketten.

4.2 Chemische Charakterisierung

Der untersuchte Thermoplast ist ein homopolymeres Polypropylen. Die Taktizität des vorliegenden technischen Polypropylens wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt und weist einen mittleren Anteil isotaktischer Sequenzen von 93,6% auf.

Die Molmassenverteilung wurde mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Hierbei handelt es sich um eine Art der Flüssigchromatographie, wobei die Trennung aufgrund des hydrodynamischen Volumens der Moleküle in Lösung stattfindet.

Um zusätzliche Informationen über die thermische Stabilität des Polymersystems zu gewinnen, wurden fünf Materialproben mit unterschiedlicher thermischer Vorbelastung verglichen. Die gemessenen Molmassenverteilungen sind in Abbildung 52 gezeigt.

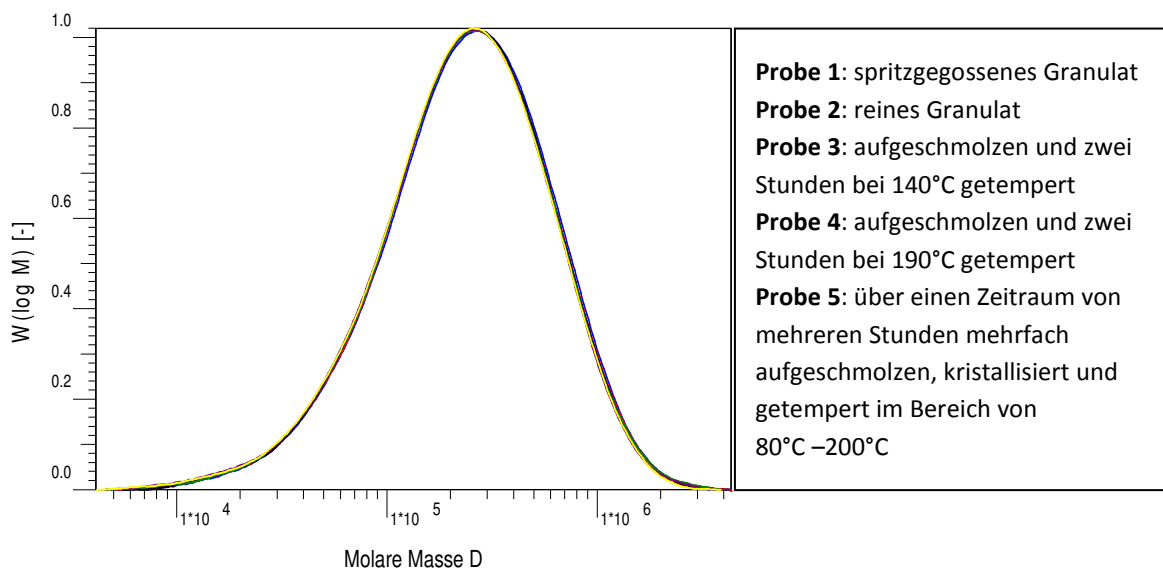


Abbildung 52: Molmassenverteilung von fünf Materialproben mit unterschiedlicher thermischer Vorbelastung

Deutlich zu erkennen ist, dass unterschiedliche thermische Belastungen (siehe Abbildung 52 Kasten rechts) keine signifikante Veränderung der Molmassenverteilung nach sich ziehen. Weiterhin zeigten die getemperten Proben keine Verfärbung, was ebenfalls für die thermische Stabilität des Materials spricht. Somit ist davon auszugehen, dass während der Kristallisationsexperimente kein thermischer Abbau des Probenmaterials stattfindet.

Die Molmassenverteilung wird durch folgende statistische Größen beschrieben:

Zahlenmittelwert der Molmasse:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{N} \cdot \sum_i N_i \cdot M_i, \quad (119)$$

Gewichtsmittelwert:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i \cdot M_i}{\sum_i w_i}, \quad (120)$$

Polydispersitätsindex:

$$U = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}, \quad (121)$$

mit N_i Anzahl der Moleküle der Komponente i , M_i Molmasse, w_i Gesamtmasse der Moleküle der i -ten Komponente.

Die Polydispersität ist ein Maß für die Uneinheitlichkeit des Polymers bezüglich der Kettenlängenverteilung.

Tabelle 3 listet die mittleren Werte der charakteristischen Größen der Molmassenverteilung auf.

Parameter	Wert
$\overline{M_n} [g/mol]$	$1,45 \cdot 10^5$
$\overline{M_w} [g/mol]$	$3,44 \cdot 10^5$
U	1,37

Tabelle 3: Zahlenmittel, Gewichtsmittel und Polydispersität des untersuchten Polymersystems

4.3 Physikalische Charakterisierung

Die im Folgenden charakterisierten Proben wurden unter definierten Bedingungen ($T_k = 124\text{ }^{\circ}\text{C} - 131\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $p_k = 1\text{ bar} - 400\text{ bar}$) mittels isothermer Drucksprungexperimente gewonnen (siehe Kapitel 5). Es ist davon auszugehen, dass sämtliche Proben vergleichbare thermische Vorgeschichten aufweisen. Zunächst wird die Ermittlung der druckabhängigen Vogel- und Gleichgewichtsschmelztemperatur dargestellt. Die weitere physikalische Charakterisierung der in der pvT-US-Messzelle auskristallisierten Proben umfasst die Untersuchung des Schmelzverhaltens mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC), die Bestimmung von Kristallinität und Phasenzusammensetzung durch Röntgenstrukturanalyse (WAXS) und DSC sowie die Ermittlung der mittleren Sphärolithgrößen mittels Polarisationsmikroskopie (POLMI). Zusätzlich wird das thermomechanische Relaxationsverhalten des teilkristallinen Festkörpers mittels dynamisch-mechanischer Thermoanalyse (DMTA) und Ultraschallspektroskopie (FT-US) untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen können entweder in Abhängigkeit von Kristallisationstemperatur T_k und dem wirkenden Druck p_k oder in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p_k)$ (siehe Kapitel 2.5) dargestellt werden, wobei letzteres einen direkten Vergleich der Ergebnisse von Messungen bei verschiedenen Drücken ermöglicht. Die Unterkühlung nach dem Drucksprung beträgt $\Delta T(p_k) = T_m^p - T_k$, wobei T_m^p die Gleichgewichtsschmelztemperatur bei dem Kristallisationsdruck p_k ist. Eine Zuordnung der Werte im experimentellen Parameterraum kann mittels Tabelle 4 erfolgen.

Unterkühlung $\Delta T(p)$ [K]	Temperatur T [°C]	Druck p [bar]
62,75	131	50
63,33	129	1
64,75	129	50
66,20	129	100
66,75	127	50
67,10	131	200
68,10	130	200
68,33	124	1
69,10	129	200
70,10	128	200
71,10	127	200
72,00	129	300
72,10	126	200
74,90	129	400

Tabelle 4: experimenteller Parameterraum

4.3.1 Bestimmung der druckabhängigen Vogel-Temperatur

Wie in Kapitel 2.5 dargelegt, kann die druckabhängige Vogel-Temperatur T_∞^p wie folgt formuliert werden:

$$T_\infty^p = T_\infty + \left(\frac{dT_g}{dp} \right) \cdot p \approx T_\infty + a_g \cdot p \quad (122)$$

Zur Berechnung der Vogel-Temperatur T_∞^p bei einem Druck p müssen also die Vogel-Temperatur T_∞ bei Atmosphärendruck sowie der Druckkoeffizient a_g bekannt sein. Die Vogel-Temperatur T_∞ bei Atmosphärendruck kann nicht direkt gemessen werden. Sie muss entweder durch Anfitten der α -Relaxation mittels Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) (siehe Kapitel 4.3.6) oder über eine Relation von Williams, Landel und Ferry (WLF) [163] aus dem Wert der thermischen Glasübergangstemperatur T_g abgeschätzt werden.

Wie bereits geschildert, kann die thermische Glasübergangstemperatur T_g mittels dynamisch-mechanischer oder kalorimetrischer Messungen ermittelt werden. Abbildung 53 zeigt die mittels DMTA gemessene Temperaturabhängigkeit des Verlustanteils G'' des Schubmoduls bei einer Frequenz von $f = 0,1 \text{ Hz}$ beim Aufheizen des auskristallisierten Probenmaterials. Hierbei ist das Maximum im Verlustmodul G'' bei einer Temperatur von rund $T = 0 \text{ °C}$ der Hauptrelaxation (α -Relaxation) bzw. dem Glasübergang zuzuordnen. Zur Bestimmung von T_g wurde die Temperatur des Verlustmaximums gemessen.

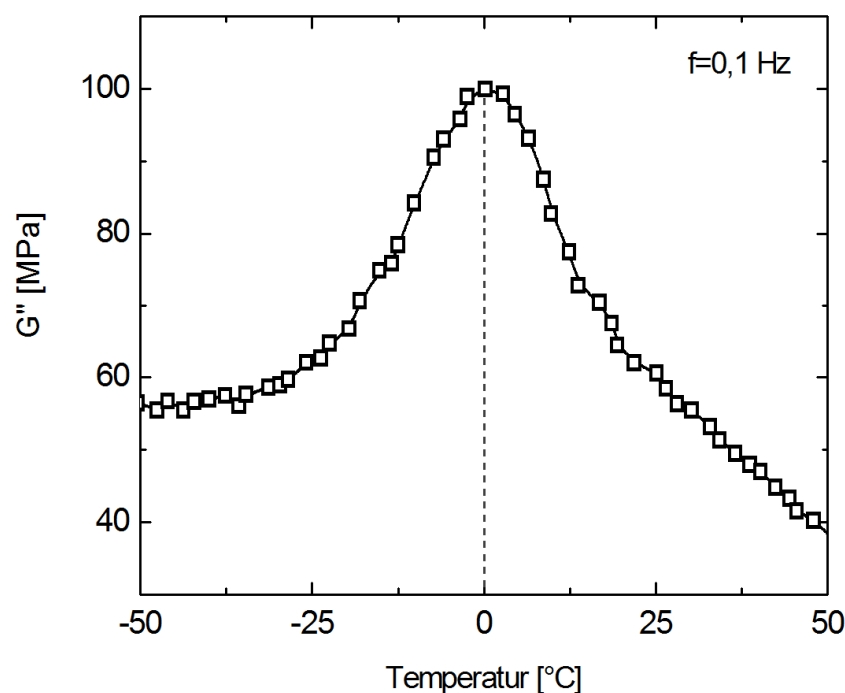


Abbildung 53: Verlustanteil G'' des Schubmoduls im Bereich der α -Relaxation beim Aufheizen von *i-PP*

Alternativ wird die thermische Glasübergangstemperatur T_g mittels kalorimetrischer Verfahren gemessen. Allerdings konnte der Glasübergang mittels Standard-DSC nicht detektiert werden. Aus diesem Grund wurde die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität c_p nach der Saphir Methode [164] bestimmt, wobei sich hier der Glasübergang als Stufe abzeichnet. Abbildung 54 zeigt den Verlauf der spezifischen Wärmekapazität beim Kühlen und Heizen mit einer Rate von $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ K/min}$.

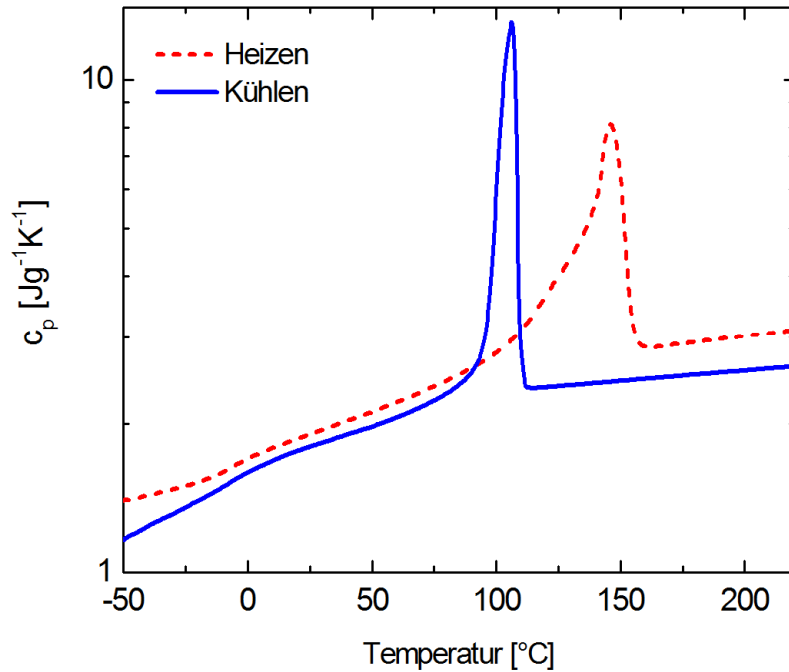


Abbildung 54: spezifische Wärmekapazität c_p beim Abkühlen und Aufheizen von *i-PP*
 $(\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ K/min})$

Die Stufe im Verlauf der spezifischen Wärmekapazität bei einer Temperatur von rund $T \sim 0^\circ\text{C}$ markiert den Glasübergang. Abbildung 55 zeigt den Verlauf von c_p im Bereich des thermischen Glasübergangs.

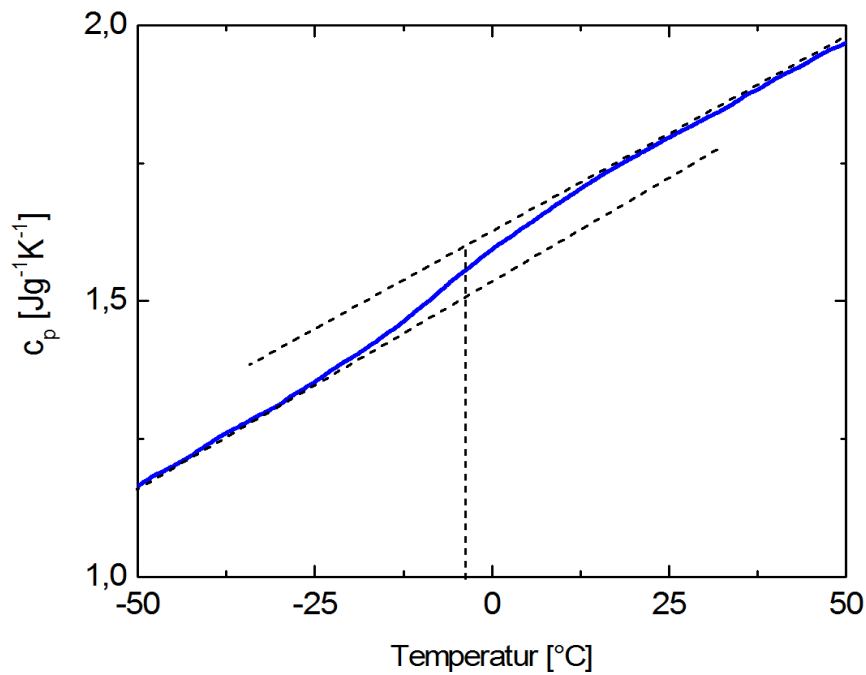


Abbildung 55: spezifische Wärmekapazität beim c_p Abkühlen von *i-PP* im Bereich der α -Relaxation

Wie in Abbildung 55 ersichtlich, ist die mittels DSC ermittelte Glasübergangstemperatur mit $T_G = -3,6\text{ }^\circ\text{C}$ etwas kleiner als diejenige, welche mittels DMTA gemessen wurde. In der Literatur wird ein Wert von $T_G = -3\text{ }^\circ\text{C}$ angegeben [176].

Die Vogel-Temperatur T_∞ wird aus dem Wert der Glasübergangstemperatur T_G mittels WLF-Relation abgeschätzt:

$$T_\infty = T_g - C, \quad (123)$$

mit $C = 51,7\text{ K}$. Oftmals wird die Vogel-Temperatur auch mit einem Wert von $C = 30\text{ K}$ bestimmt [81]. Somit ergeben sich unterschiedliche Vogel-Temperaturen T_∞ , welche in Tabelle 5 aufgelistet sind.

$T_\infty\text{ [K]}$	Bemerkung
248	VFT-Fit (siehe Kapitel 4.3.6)
243,15	WLF: $T_g = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 30\text{ K}$
239,55	WLF: $T_g = -3,6\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 30\text{ K}$
221,45	WLF: $T_g = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 51,7\text{ K}$
217,85	WLF: $T_g = -3,6\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 51,7\text{ K}$
233	Literaturwert [165]

Tabelle 5: mögliche Vogel-Temperaturen des untersuchten Polymersystems (*i-PP*)

Zur weiteren Datenanalyse wurde eine Vogel-Temperatur von $T_\infty = 243,15\text{ K}$ genutzt.

Die Druckabhängigkeit von T_∞^p folgt aus der Druckabhängigkeit der thermischen Glasübergangstemperatur $\frac{dT_g}{dp}$, welche mittels pvT-US-Spektroskopie ermittelt wurde. Analog zur DMTA kann ein Maximum im Verlustanteil des Longitudinalmoduls auf einen Relaxationsprozess hindeuten. Gemäß Gleichung (85) ist der Verlustmodul proportional zur Ultraschalldämpfung $L'' \propto \alpha$. Die Verschiebung des Dämpfungsmaximums der α -Relaxation mit zunehmendem Druck entspricht somit einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_G .

Abbildung 56 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ultraschalldämpfung bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ beim Abkühlen mit $\frac{\Delta T}{\Delta t} \sim 2,5 \text{ K/min}$ unter verschiedenen Drücken.

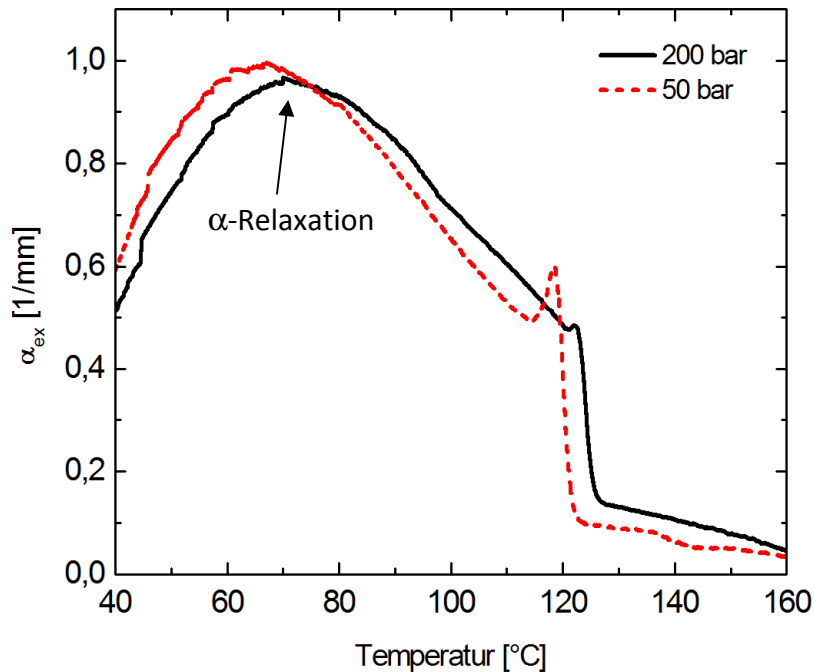


Abbildung 56: Temperaturabhängigkeit des Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ beim Abkühlen von *i-PP* (Kühlrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} \sim 2,5 \text{ K/min}$)

Das Maximum bei einer Temperatur von rund $T \sim 60 \text{ °C}$ kann hierbei der α -Relaxation zugeordnet werden. Aufgrund der hohen Messfrequenz liegt das Dämpfungsmaximum etwa 60 °C über dem Wert der DMTA-Messung. Abbildung 57 zeigt die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxation bei verschiedenen Drücken, welche beim Kühlen der Polymerschmelze mit $\frac{\Delta T}{\Delta t} \sim 2,5 \text{ K/min}$ und einer Frequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ gemessen wurde.

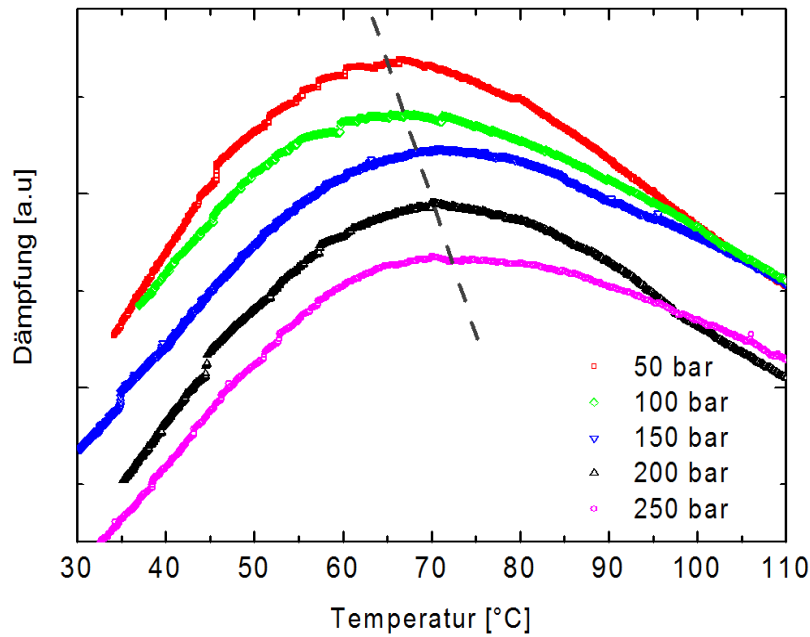


Abbildung 57: Verschiebung des α -Relaxationsmaximums bei $f = 4 \text{ MHz}$ mit zunehmendem Druck (Kühlrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} \sim 2,5 \text{ K/min}$). Zur besseren Darstellung wurden die Kurven verschoben.

Die in Abbildung 57 ersichtliche Verschiebung des α -Relaxationsmaximums entspricht einer Druckabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_G . Die Maximumtemperaturen in Abhängigkeit vom Druck sind in Abbildung 58 dargestellt.

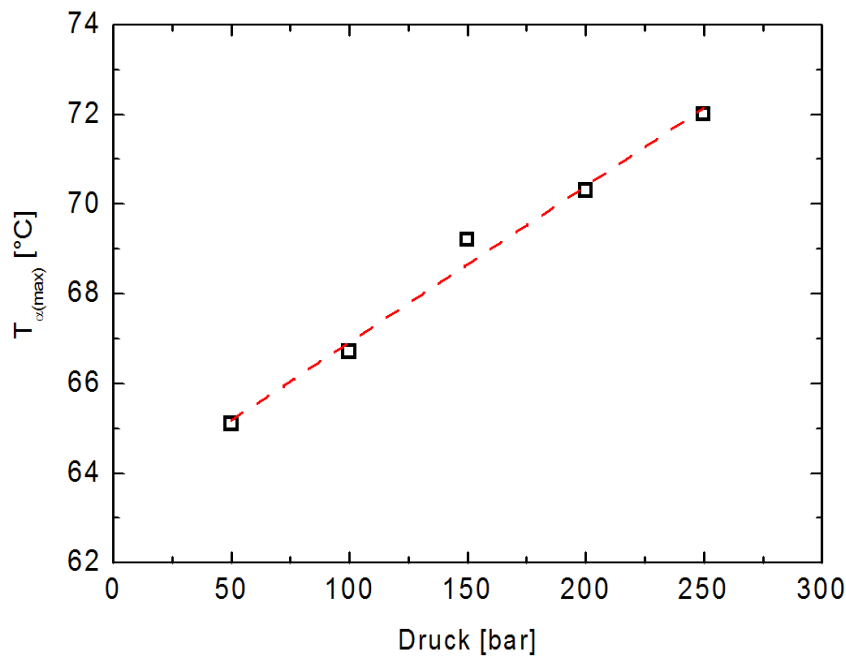


Abbildung 58: α -Relaxationstemperatur bei $f = 4 \text{ MHz}$ in Abhängigkeit vom Druck

Der mittels linearer Regression bestimmte Druckkoeffizient weist einem Wert von $a_g = 0,035 \text{ K/bar}$ auf, wobei in der Literatur ein Wert von $a_g = 0,03 \text{ K/bar}$ angegeben wird [99].

Zusammenfassend ergibt sich folgende druckabhängige Vogel-Temperatur T_∞^p :

$$T_\infty^p \approx 243,15 \text{ K} + 0,035 \text{ K/bar} \cdot p \quad (124)$$

4.3.2 Bestimmung der druckabhängigen Gleichgewichtsschmelztemperatur

Wie in Kapitel 2.5 angenommen wurde, kann die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsschmelztemperatur aus der Druckabhängigkeit der aktuellen Schmelztemperatur $\frac{dT_m}{dp}$ abgeleitet und folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$T_m^p = T_m^0 + \left(\frac{dT_m}{dp} \right) \cdot p \approx T_m^0 + a_m \cdot p \quad (125)$$

Demzufolge muss zur Berechnung der druckabhängigen Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^p die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 bei Atmosphärendruck und der Druckkoeffizient a_m ermittelt werden.

Die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 kann nicht durch eine direkte Messung gewonnen werden, sondern muss durch kalorimetrische Messungen nach einer Methode von Hoffman und Weeks [166] extrapoliert werden. Ausgangspunkt hierfür ist die sogenannte Gibbs-Thomson Relation [170,171,172], welche die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Lamellendicke beschreibt:

$$T_m = \frac{T_k}{\beta} + T_m^0 \cdot \left(1 - \frac{1}{\beta} \right), \quad (126)$$

mit dem Dickenquotienten $\beta = \frac{L_k}{L_k^*}$, wobei L_k^* die bei gegebener Temperatur kleinstmögliche Kristallitdicke (vgl. Kapitel 2.4.2) und T_k die Kristallisationstemperatur ist.

Zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 bei Atmosphärendruck wird die Schmelztemperatur T_m für die bei verschiedenen Temperaturen isotherm gebildeten Kristalle über der Kristallisationstemperatur T_k aufgetragen. Für $\beta = \text{konst.}$ erhält man eine Gerade mit der Steigung $\frac{1}{\beta}$, wobei der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Winkelhalbierenden $T_m = T_k$ die Gleichgewichtsschmelztemperatur ($T_m = T_m^0$) darstellt.

Die Bestimmung der Schmelztemperaturen T_m in Abhängigkeit von den Kristallisationstemperaturen T_k wird mittels DSC durchgeführt. Hierzu wird das polymere Rohmaterial aus der Schmelze sprunghaft ($\frac{\Delta T}{\Delta t} \approx 100 \text{ K/min}$) auf die entsprechende Kristallisationstemperatur T_k abgekühlt und isotherm auskristallisiert. Ist der Kristallisationsvorgang abgeschlossen, wird die Probe über die Schmelztemperatur mit einer Rate von $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 20 \text{ K/min}$ aufgeheizt. Die so gewonnenen Schmelzkurven (Endotherme) sind in Abbildung 59 gezeigt.

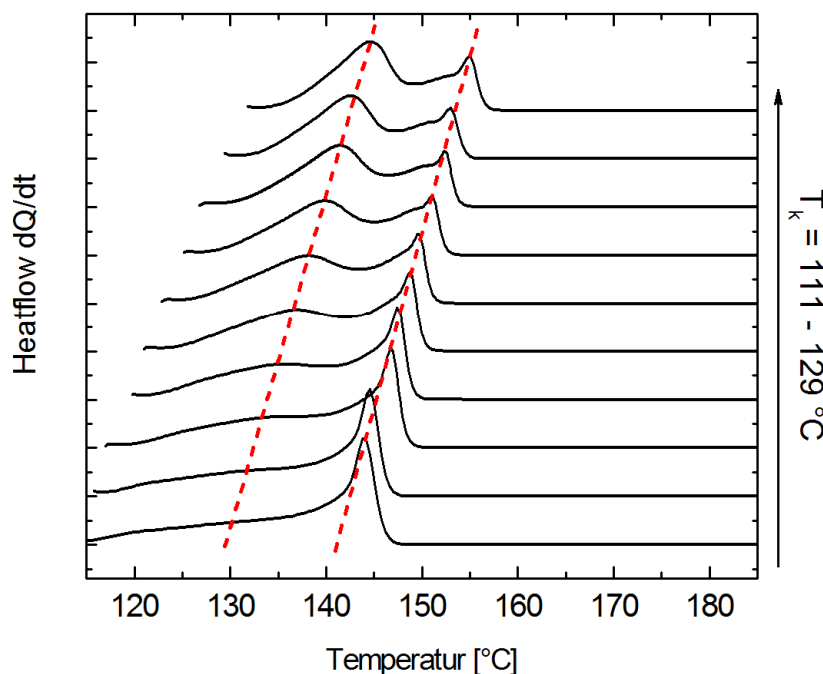


Abbildung 59: DSC-Schmelzkurven (Endotherme) auskristallisierter Proben

Wie in Abbildung 59 ersichtlich zeigen die im DSC unter Atmosphärendruck auskristallisierten Proben zwei differenzierbare Schmelzpeaks, was auf verschiedene Kristallmodifikationen hindeutet [167]. Wie bereits erwähnt, kristallisiert das verwendete *i*-PP bevorzugt in der γ -Modifikation, die im Vergleich zur α -Form generell bei niedrigeren Temperaturen schmilzt [168]. Daher ist anzunehmen, dass der Schmelzpeak bei niedrigerer Temperatur ($T \sim 135^\circ\text{C}$) der γ -Phase und der Peak bei höherer Temperatur ($T \sim 145^\circ\text{C}$) der α -Modifikation zuzuordnen ist. Zweifellos repräsentiert der Schmelzpeak bei hoher Temperatur die thermodynamisch stabilere Phase, was in diesem Fall die α -Modifikation ist. Abbildung 60 zeigt die Auswertung der Schmelztemperaturen T_m nach dem oben beschriebenen Hoffman-Weeks Verfahren, wobei die Schmelztemperaturen T_m der jeweiligen Kristallmodifikation durch Bestimmung der Peaktemperaturen der Schmelzendothermen ermittelt wurden.

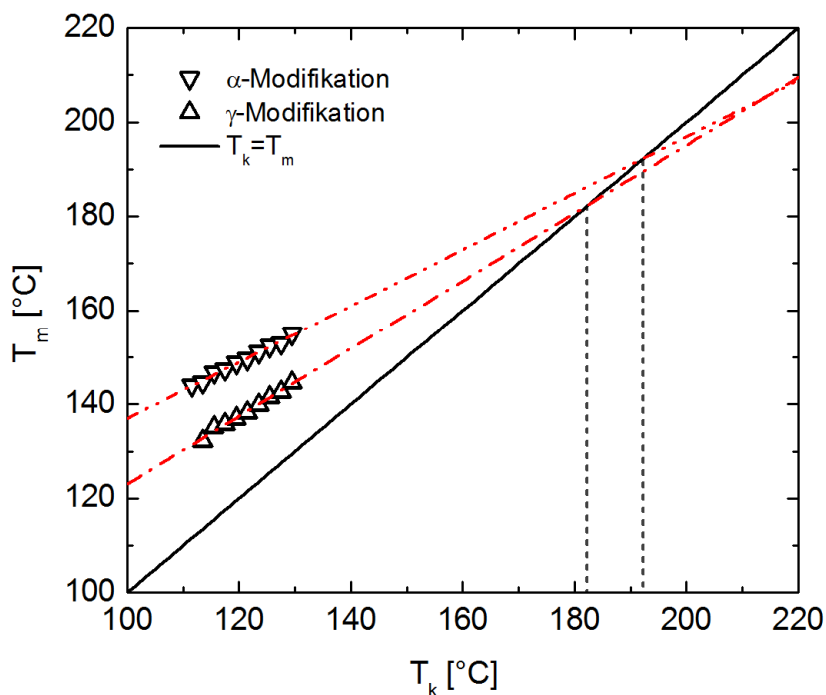


Abbildung 60: Hoffman-Weeks-Plot zur Ermittlung von $T_{m,\alpha}^0$ und $T_{m,\gamma}^0$

Unter den genannten Annahmen, liefert die Hoffman-Weeks Methode für die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 der α -Modifikation einen Wert von $T_{m,\alpha}^0 = 192,3^\circ\text{C}$ und für die γ -Modifikation einen Wert von $T_{m,\gamma}^0 = 182,6^\circ\text{C}$.

Im Vergleich zu den Literaturwerten ist dieses Ergebnis etwas widersprüchlich. Die ermittelte Gleichgewichtsschmelztemperatur der γ -Modifikation liegt mit $T_{m,\gamma}^0 = 182,6\text{ }^\circ\text{C}$ gut 5 K unter den Literaturwerten im Bereich von $T_{m,\gamma}^0 = 187\text{ }^\circ\text{C} - 190\text{ }^\circ\text{C}$ [174,175]. Allerdings weist die ermittelte Gleichgewichtsschmelztemperatur der α -Modifikation mit $T_{m,\alpha}^0 = 192,3\text{ }^\circ\text{C}$ einen zu hohen Wert auf. In der Literatur werden Werte von $T_{m,\alpha}^0 = 186\text{ }^\circ\text{C} - 188\text{ }^\circ\text{C}$ [174,175,176] angegeben. Zwar schmilzt die γ -Modifikation stets bei kleineren Temperaturen als die α -Form, ihre Gleichgewichtsschmelztemperatur sollte jedoch höher als die der α -Phase sein. Die in der Literatur zu findenden Werte der Gleichgewichtsschmelztemperaturen von α und γ -Modifikation liegen sehr nahe beieinander. Daher wurde zur weiteren Analyse der Wert von $T_m^0 = 192,3\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_m^0 = 465,45\text{ K}$) als Gleichgewichtsschmelztemperatur verwendet.

Wie in Kapitel 2.5 dargelegt, ergibt sich die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsschmelztemperatur aus der Druckabhängigkeit der aktuellen Schmelztemperatur $\frac{dT_m}{dp}$, welche mittels pvT-Messung bestimmt wurde. Die pvT-Messungen zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur wurden aufgrund der Möglichkeit einer automatisierten Messung an einer Kolben-pvT-Anlage (Typ: pvT100) der Firma *SWO* durchgeführt. Abbildung 61 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens beim Aufheizen und Abkühlen des Probenmaterials unter verschiedenen Drücken.

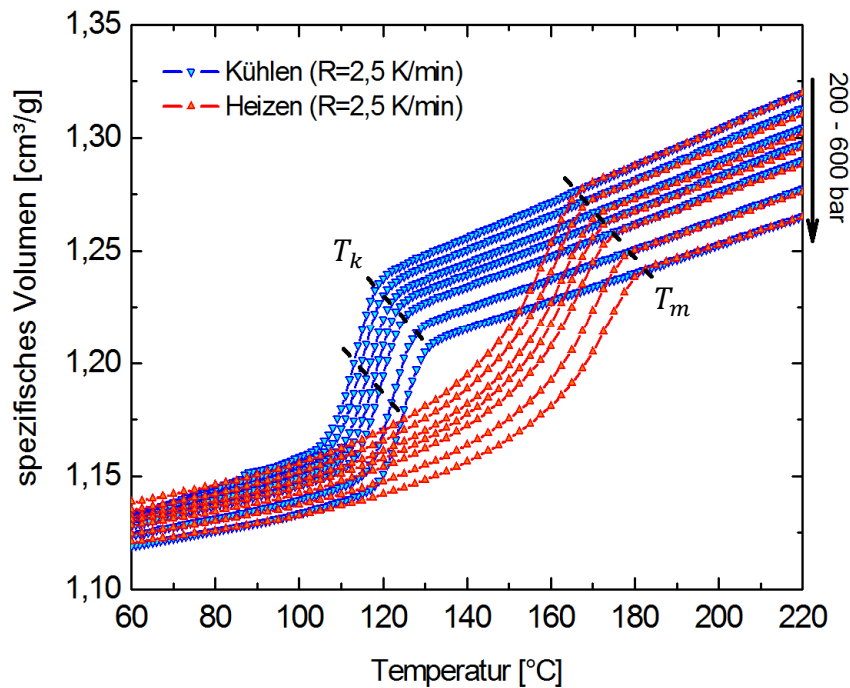


Abbildung 61: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens beim Aufheizen und Abkühlen des Probenmaterials unter verschiedenen Drücken ($\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5 \text{ K/min}$)

Deutlich zu erkennen ist die Zunahme der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen T_m und T_k mit ansteigendem Druck. Weiterhin zeigen die Übergangstemperaturen T_m und T_k im betrachteten Druckbereich identische Abhängigkeit vom Druck p . Somit kann die Druckabhängigkeit der aktuellen Schmelztemperatur der Druckabhängigkeit der aktuellen Kristallisationstemperatur gleichgesetzt werden ($a_m \approx \frac{dT_m}{dp} \approx \frac{dT_k}{dp}$). Abbildung 62 zeigt die Druckabhängigkeit der Kristallisationstemperatur, welche über den Wendepunkt der Kühlkurven bestimmt wurde.

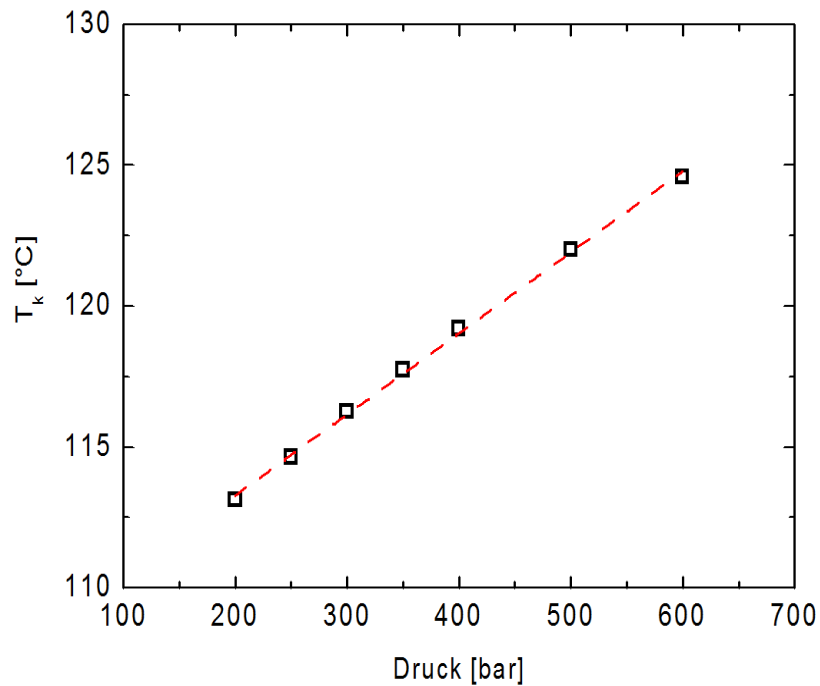


Abbildung 62: Druckabhängigkeit der Kristallisationstemperatur T_k

Der mittels linearer Regression bestimmte Druckkoeffizient weist einem Wert von $a_m = 0,029 \text{ K/bar}$ auf, welcher sehr gut mit den in der Literatur zu findenden Werten von $\sim 0,03 \text{ K/bar}$ [99,169] übereinstimmt.

Daraus ergibt sich folgende druckabhängige Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^p :

$$T_m^p \approx 465,45 \text{ K} + 0,029 \text{ K/bar} \cdot p \quad (127)$$

4.3.3 Ermittlung der Lamellendicke

Lammellendicke, Kristallinität und Phasenzusammensetzung können durch die Analyse des Schmelzverhaltens abgeleitet werden. Hierzu werden die in der pvT-US-Messzelle unter Druck auskristallisierten Proben kalorimetrisch untersucht.

Abbildung 63 zeigt die mittels DSC gemessenen Schmelzkurven (Endotherme) der isotherm unter Druck kristallisierten Proben in Abhängigkeit von der Unterkühlung $\Delta T(p)$.

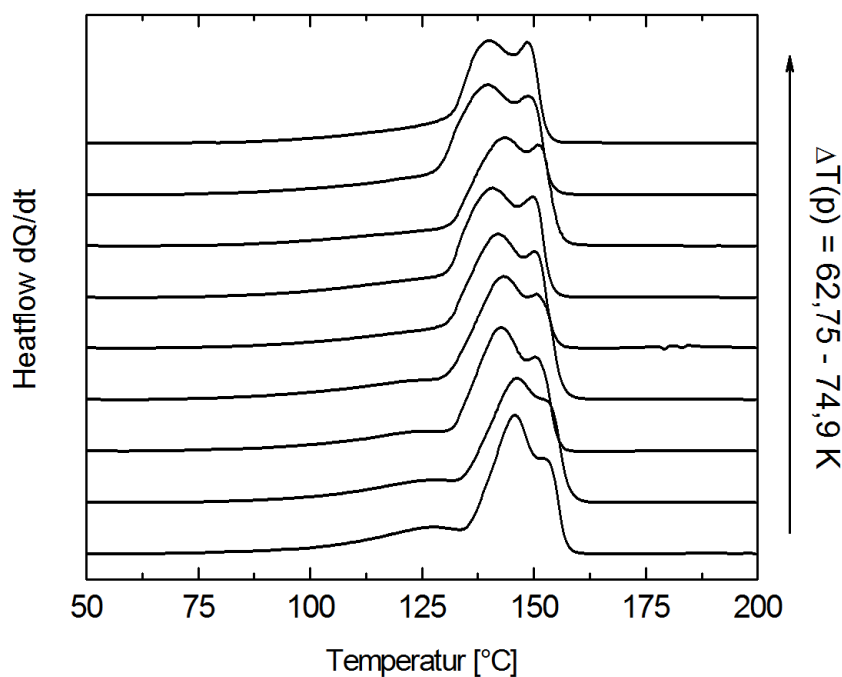


Abbildung 63: DSC-Schmelzkurven (Endotherme) unter Druck kristallisierter Proben (Heizrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10 \text{ K/min}$)

Wie in der Abbildung ersichtlich, zeigen die Proben einen relativ breiten Schmelzbereich von ca. $125 \text{ °C} - 165 \text{ °C}$, wobei mehrere Peaks identifizierbar sind. Dies ist zum einen auf die Dickenverteilung der Lamellen und zum anderen auf das Vorhandensein verschiedener Kristallphasen zurückzuführen. Zur weiteren Analyse werden die einzelnen Schmelzkurven durch Gaußkurven angepasst. Ein Beispiel hierzu zeigt Abbildung 64.

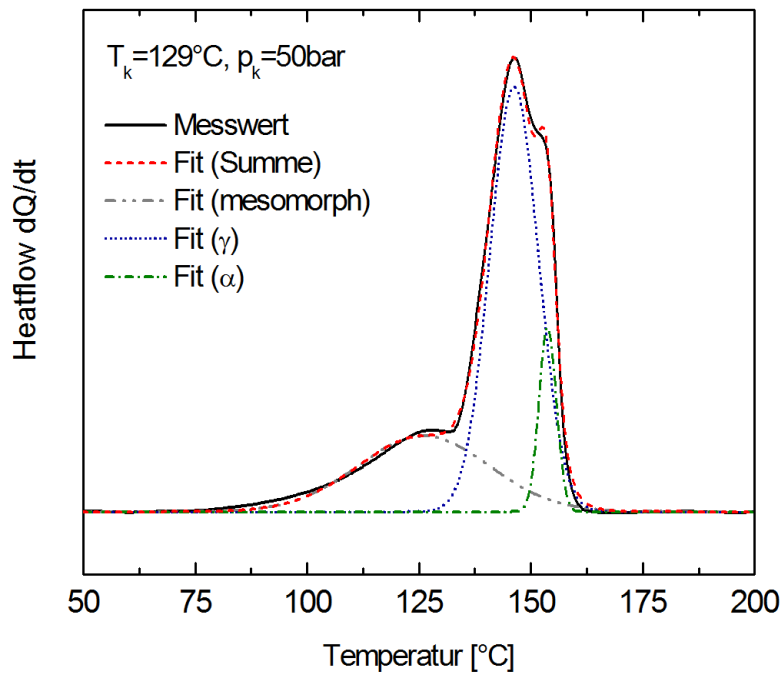


Abbildung 64: Beispielanalyse einer Schmelzkurve: Nach Abzug einer linearen Baseline folgt die Anpassung der einzelnen Fraktionen durch Gaußkurven

Wie in Abbildung 64 dargestellt, können die Schmelzkurven in drei Fraktionen zerlegt werden. Einem Anteil, welcher vermutlich auf Rekristallisationseffekte und das Schmelzen mesomorpher Phasen sowie sehr kleinen Kristallen zurückzuführen ist. Dieser Anteil zeigt sich vor allem bei Proben, die unter niedrigeren Unterkühlungen kristallisiert wurden. Desweiteren werden zwei endotherme Peaks gefunden, welche das Schmelzen der α und γ -Phase repräsentieren.

Die absoluten Anteile der einzelnen Phasen $X_{\alpha,\gamma}$ können aus den Flächen Q der integrierten Heatflow-Peaks von α und γ -Modifikation ermittelt werden, wobei zur Berechnung zusätzlich die Probenmasse m und die Schmelzenthalpie Δh^0 der jeweiligen Phase nötig sind:

$$X_{\alpha,\gamma} = \frac{Q}{m \cdot \Delta h^0} \quad (128)$$

Die Schmelztemperaturen von α und γ -Modifikation werden aus den entsprechenden Peaktemperaturen ermittelt. Abbildung 65 zeigt die Schmelztemperaturen von α und γ -Phase in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$.

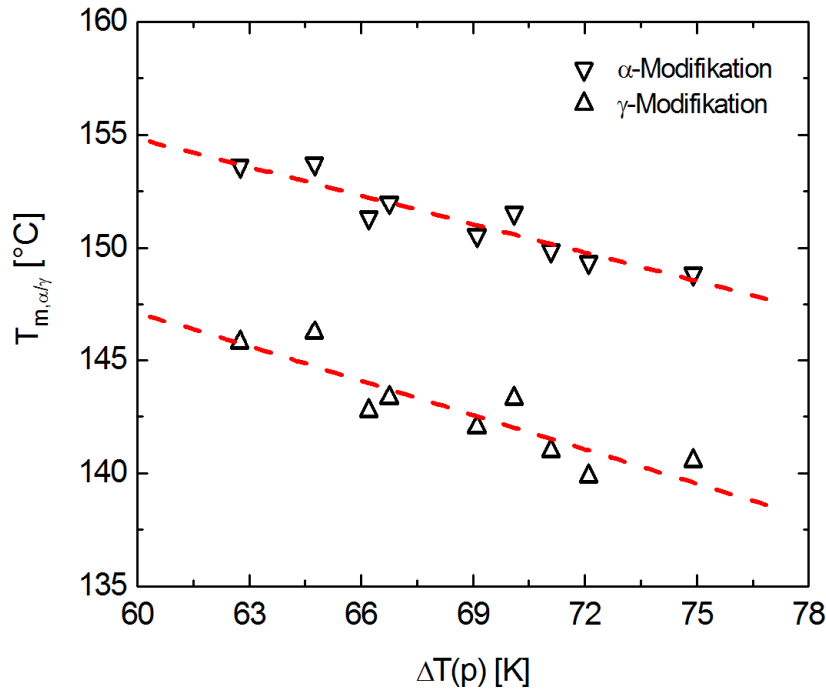


Abbildung 65: Schmelztemperaturen in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 dargelegt, ist die Schmelztemperatur T_m eine Funktion der Kristallit- oder Lamellendicke. Unter der Annahme, dass sich die Oberflächenenergien der seitlichen Flächen der Kristallite gegenüber den Energien σ_e der Faltungsflächen vernachlässigen lassen, kann die Gibbs-Thomson Relation abgeleitet werden [170,171,172]:

$$T_m(L_k) = T_m^0 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \sigma_e}{L_k \cdot \rho_k \cdot \Delta h^0} \right), \quad (129)$$

mit der Lamellendicke L_k (vgl. Gleichung (51)). Auflösen nach der Lamellendicke L_k liefert:

$$L_k = \frac{2 \cdot \sigma_e}{\rho_k \cdot \Delta h^0} \cdot \left(1 - \frac{T_m}{T_m^0} \right)^{-1} \quad (130)$$

Mit den thermodynamischen Daten (siehe Tabelle 6) kann aus den gemessenen Schmelztemperaturen T_m die mittlere Lamellendicke L_k berechnet werden.

Parameter	Kristallmodifikation	
	α	γ
Δh^0 [J/g]	207 [173] 209 [174]	144,8 [174]
T_m^0 [°C]	186,1 [174] 186,9 [175] 187,6 [176]	187,2 [174] 189,9 [175]
σ_e [10^{-7} J/cm ²]	52,2 [174]	51,7 [174]
ρ_k [g/cm ³]	0,936 [177]	0,938 [185]

Tabelle 6: thermodynamische Parameter von *i*-PP

Da die Kristallisation unter Druck stattfand, wird zur Berechnung der Lamellendicke L_k die druckabhängige Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^p (siehe Kapitel 2.5 und 4.3.2) genutzt. Die weiteren Parameter können Tabelle 6 entnommen werden, wobei für die α -Modifikation nachfolgend mit dem Wert von Δh^0 aus [174] gerechnet wird.

Abbildung 66 zeigt die nach Gleichung (130) ermittelten Lamellendicken L_k in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$. Die scheinbar verschiedenen Lamellendicken von α und γ -Phase sind als Berechnungsartefakt anzusehen und vermutlich auf ungenaue Berechnungsparameter zurückzuführen. Üblicherweise existieren keine reinen Phasen, vielmehr muss von Mischkristallen ausgegangen werden, die eine mittlere Lamellendicke L_k aufweisen.

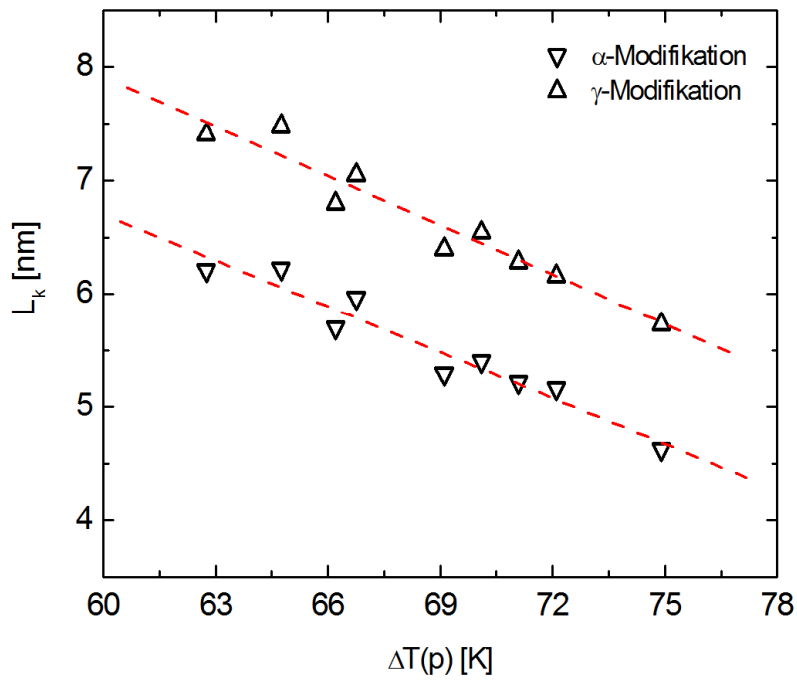


Abbildung 66: Aus den Schmelztemperaturen abgeleitete Lamellendicken L_k in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$

Wie nach dem Modell der Oberflächennukleation von Hoffman et. al. (siehe Kapitel 2.4.2) zu erwarten war, zeigt die Lamellendicke L_k eine inverse Proportionalität zur Unterkühlung $\Delta T(p)$:

$$L_k \propto \frac{1}{\Delta T} \quad (131)$$

4.3.4 Bestimmung des Kristallisationsgrades und der Phasenzusammensetzung

Bei Polypropylen werden bis zu fünf verschiedene Kristallphasen beobachtet. Hierzu zählen α , β , γ und δ Kristallmodifikationen sowie eine smektische Phase mit intermediärer kristalliner Ordnung [177,178,179,180,181,182,183]. Die Bestimmung der Kristallinität und der Phasenzusammensetzung kann hierbei mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) oder mittels Kalorimetrie (DSC) erfolgen.

Die in der Röntgenstrukturanalyse gewonnenen WAXS-Diffraktogramme zeigen je nach Kristallstruktur unterschiedliche, winkelabhängige Streuintensitäten. Obwohl sich die Streupeaks verschiedener Kristallphasen, aufgrund ähnlicher Kristallgeometrie, im Diffraktogramm überlagern, können die verschiedenen Kristallphasen anhand ihrer charakteristischen Peaks identifiziert werden (siehe Tabelle 7).

Parameter	Kristallmodifikation		
	α	β	γ
<i>Gittertyp</i>	monoklin [177]	hexagonal [177, 179]	orthorhombisch [184,185]
<i>Molekulare Konformation</i>	Helix (3/1) [157]	Helix (3/1) [157]	Helix (3/1) [157]
<i>Kristalldichte ρ_k [g/cm^3]</i>	0,936 [177]	0,921 [186]	0,938 [185]
<i>Gitterkonstanten</i>	$\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=99,33^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	$a=6,65 \text{ \AA}$ $b=20,96 \text{ \AA}$ $c=6,50 \text{ \AA}$ [177,179]	$a=19,08 \text{ \AA}$ $c=6,49 \text{ \AA}$ [178]	$a=8,52 \text{ \AA}$ $b=9,92 \text{ \AA}$ $c=42,31 \text{ \AA}$ [185]
<i>typische WAXS-Signatur (hkl@2θ)</i>	(130) @ 18,5° [187]	(300) @ 16° (301) @ 21° [182]	(117) @ 20,2° [94]

Tabelle 7: Kristallographische Daten von *i*-PP

Abbildung 67 zeigt beispielhaft ein Diffraktogramm nach isothermer Kristallisation unter Druck ($T_k = 127^\circ\text{C}$ / $p_k = 50 \text{ bar}$) des untersuchten Polypropylens. Deutlich zu erkennen sind die charakteristischen Signaturen von α - und γ -Phase. Weitere Phasenanteile können nicht gefunden werden.

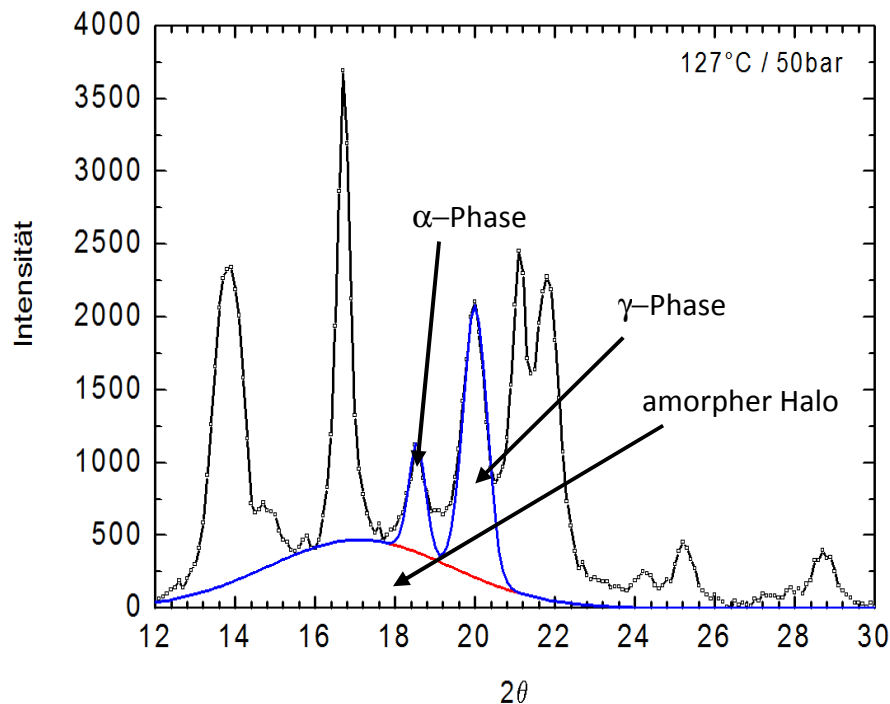


Abbildung 67: Beispielanalyse eines Diffraktogramms

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung und der Kristallinität werden die charakteristischen Reflexe von α und γ -Modifikation bei $18,5^\circ$ und $20,2^\circ$ sowie der amorphe Halo durch Gaußfunktionen angepasst und numerisch integriert. Die Anpassung des amorphen Untergrundes geschieht üblicherweise durch asymmetrische Funktionen mit einer höheren Gewichtung bei größeren Streuwinkeln. Hierauf wurde in der folgenden Auswertung verzichtet. Daher sind die mittels WAXS ermittelten absoluten Kristallinitäten als zu hoch einzuschätzen, dies wird auch durch einen Vergleich mit den absoluten Kristallinitäten, die mittels DSC bestimmt wurden, deutlich. Die durch diese Auswertemethode ermittelte relative Phasenzusammensetzung sollte jedoch weniger fehlerbehaftet sein.

Die absolute Kristallinität X_{Abs} ergibt sich aus einem Verhältnis der Flächen des amorphen Halo A_{amorph} und der gesamten Kristallreflexe $A_{kristallin}$ [188]:

$$X_{Abs} = \frac{A_{kristallin}}{A_{kristallin} + A_{amorph}}, \quad (132)$$

mit $A_{kristallin} = A_{gesamt} - A_{amorph}$.

Abbildung 68 zeigt die normierten WAXS-Spektren der im isothermen Drucksprung-experiment auskristallisierten Proben.

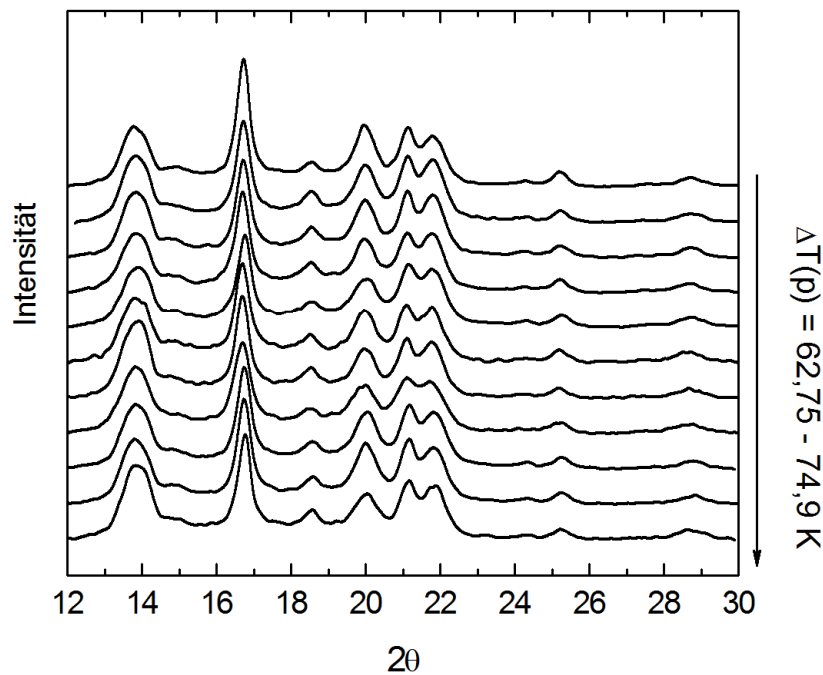


Abbildung 68: normierte WAXS-Streuintensitäten der unter Druck auskristallisierten Proben

Wie in Abbildung 68 ersichtlich, bleibt die generelle Form der Streuspektren im betrachteten Temperatur- und Druckbereich nahezu konstant, was auf konstante Anteile von α und γ -Modifikation schließen lässt. Die Intensitäten zeigen jedoch eine Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$.

Abbildung 69 zeigt die nach Gleichung (132) berechnete absolute Kristallinität X_{Abs} der in der pvT-US-Messzelle unter Druck kristallisierten Proben in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$.

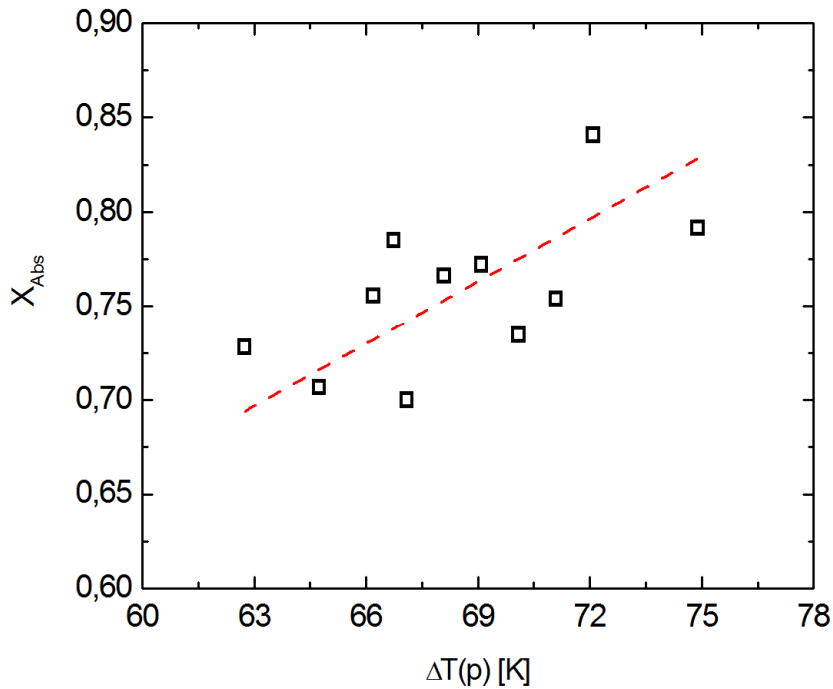


Abbildung 69: Absolute Kristallinität in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung (WAXS)

Wie in Abbildung 69 ersichtlich, nimmt der Kristallisationsgrad X_{Abs} mit zunehmender druckkorrigierter Unterkühlung $\Delta T(p)$ zu.

Abbildung 70 zeigt die mittels DSC ermittelte absolute Kristallinität X_{Abs} der unter Druck isotherm kristallisierten Proben. Hierbei wurde X_{Abs} durch die Addition der absoluten Anteile X_α und X_γ von α und γ -Modifikation, welche mittels Gleichung (128) berechnet wurden, erhalten.

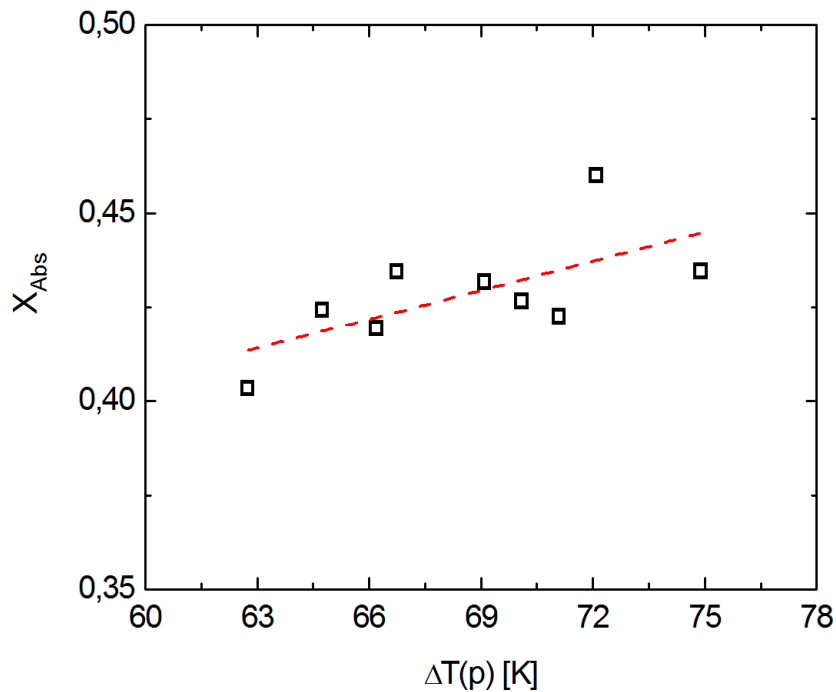


Abbildung 70: Absolute Kristallinität in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung (DSC)

Wie bereits beschrieben, weist der mittels DSC bestimmte Kristallisationsgrad X_{Abs} im Vergleich zur Ermittlung mittels WAXS niedrigere Werte auf. Jedoch zeigt sich analog zur WAXS-Messung, dass der Kristallisationsgrad X_{Abs} mit zunehmender druckkorrigierter Unterkühlung $\Delta T(p)$ zunimmt.

In Abbildung 71 sind die mittels WAXS ermittelten relativen Phasenanteile ϕ_α und ϕ_γ von α und γ -Modifikation der in der pvT-US-Messzelle auskristallisierten Proben in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$ dargestellt.

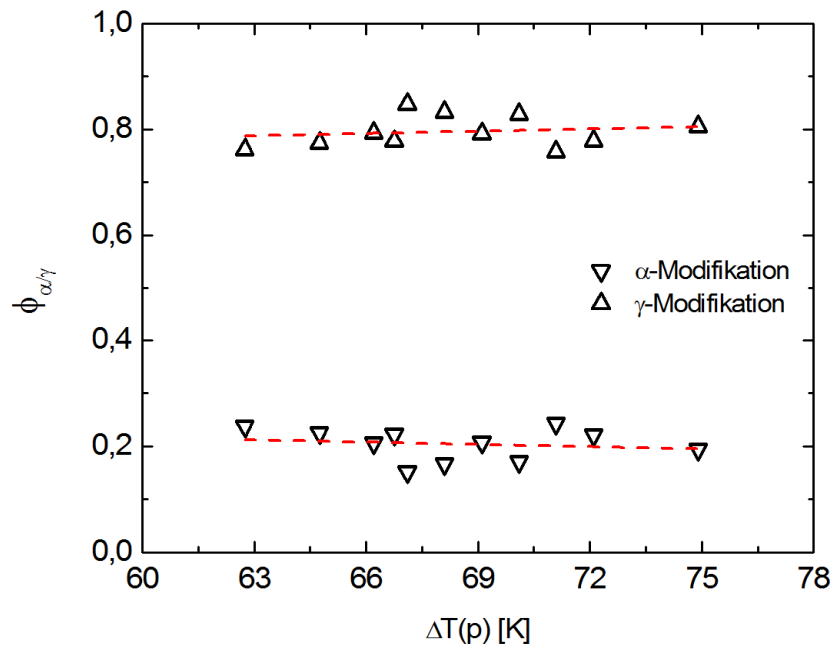


Abbildung 71: Relative Anteile der α und γ -Modifikation in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung (WAXS)

Wie in Abbildung 71 ersichtlich, kristallisiert das verwendete Polypropylen bevorzugt in der γ -Modifikation. Weiterhin bleiben die relativen Phasenanteile von α und γ -Modifikation im betrachteten Temperatur- und Druckbereich nahezu konstant. Ein ähnliches Ergebnis liefert die Bestimmung der relativen Anteile mittels DSC, was in Abbildung 72 dargestellt ist.

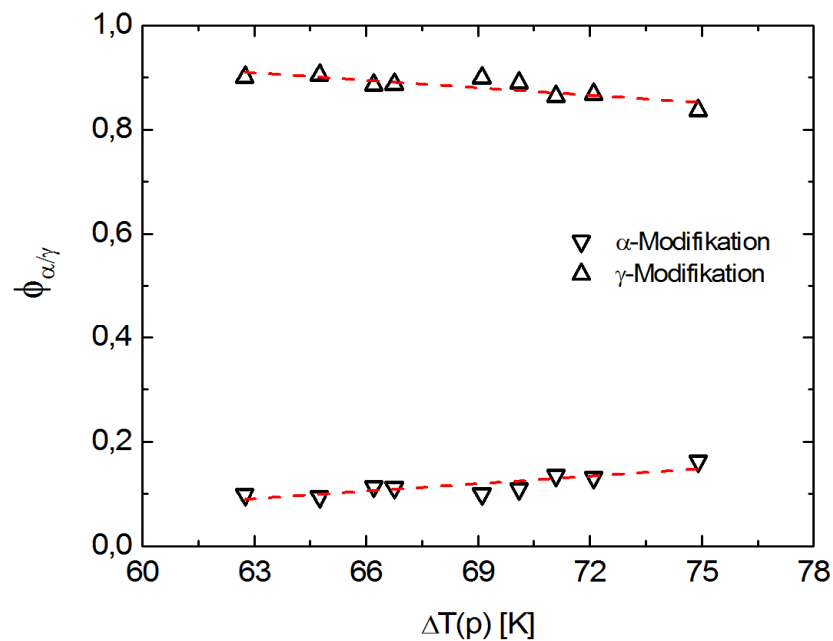


Abbildung 72: Anteile der α und γ -Modifikation in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung (DSC)

4.3.5 Messung der mittleren Sphärolithradien und Bestimmung der Keimdichte

Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der in der pvT-US-Messzelle auskristallisierten Proben (siehe Abbildung 74, Schnittdicke $\sim 15 \mu\text{m}$) dienen der Ermittlung des mittleren Sphärolithradius $\langle R_s^\infty \rangle$ in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen. Hierzu wurden jeweils rund 100 Sphärolithe verschiedener Dünnschnitte manuell vermessen. Der jeweilige Sphärolithradius ergibt sich näherungsweise aus der Schenkellänge der unter dem Polarisationsmikroskop ersichtlichen, typischen Malteserkreuze (siehe Abbildung 73), welche durch die doppelbrechende Struktur der Sphärolithe erzeugt werden.

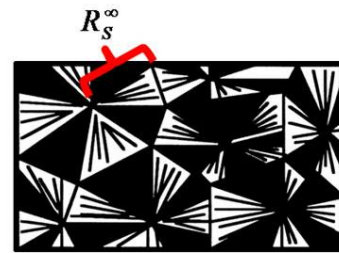


Abbildung 73: Bestimmung von $\langle R_s^\infty \rangle$

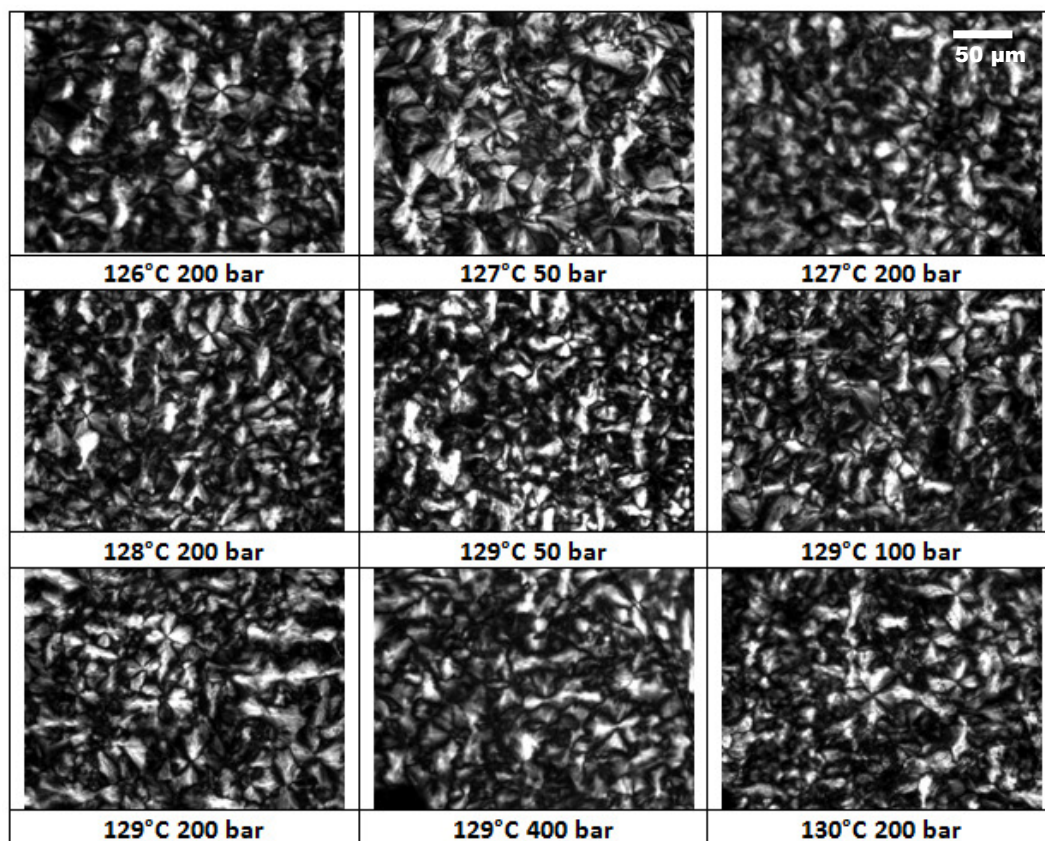


Abbildung 74: Auswahl polarisationsmikroskopischer Aufnahmen im Drucksprungexperiment auskristallisierter Proben

Abbildung 75 zeigt die ermittelten mittleren Sphärolithradien $\langle R_S^\infty \rangle$ in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$.

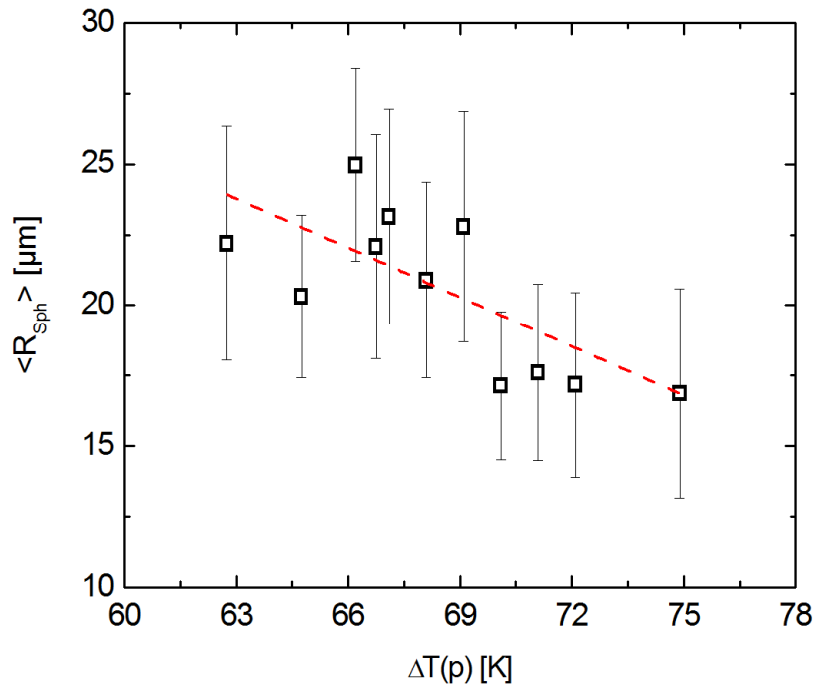


Abbildung 75: Mittlere Sphärolithradien in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung. Trotz deutlicher Streuung der Werte ist ein eindeutiger Trend erkennbar. Höhere Unterkühlung führt zu kleineren Sphärolithen. Dies kann auf eine Zunahme der Keimdichte N mit zunehmender Unterkühlung zurückgeführt werden. Für die Anpassung der Messwerte wird eine lineare Abhängigkeit des Sphärolithradius von der Unterkühlung angenommen:

$$\langle R_S^\infty \rangle = R_0 - \varepsilon_\Delta \cdot \Delta T(p) \quad (133)$$

Die Anpassung ergibt $R_0 = 60,47 \mu\text{m}$ und $\varepsilon_\Delta = 0,58 \mu\text{m/K}$.

Die mittlere Keimdichte $\langle N \rangle$ kann näherungsweise aus dem mittleren Sphärolithvolumen $\langle V_{sph} \rangle$ abgeschätzt werden:

$$\langle N \rangle \approx \frac{1}{\langle V_{sph} \rangle} \approx \frac{3}{4\pi \cdot \langle R_s^\infty \rangle^3} \quad (134)$$

Abbildung 76 zeigt die ermittelte mittlere Keimdichte $\langle N \rangle$ in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$.

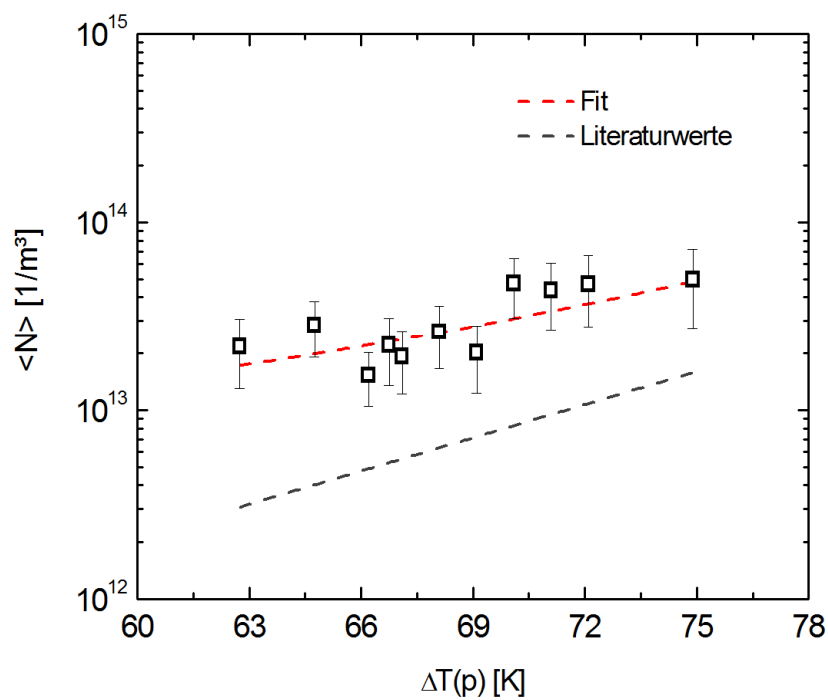


Abbildung 76: Mittlere Keimdichten in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung (Literaturwerte aus [81])

Wie erwartet war, steigt die mittlere Keimdichte $\langle N \rangle$ exponentiell mit der Unterkühlung an.

4.3.6 Thermo-mechanisches Relaxationsverhalten im teilkristallinen Zustand

Teilkristalline Polymere zeigen verschiedene Relaxationsprozesse, welche beispielsweise mittels dynamisch-mechanischer Thermoanalyse oder Ultraschallspektroskopie detektiert werden können.

Im Fall von isotaktischem Polypropylen werden mechanische Relaxationen bei Temperaturen von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis nah an die Schmelztemperatur beobachtet. Typischerweise zeigt Polypropylen drei verschiedene Relaxationsprozesse [189,190,191,192], welche sich in dynamisch-mechanischen Messungen beim Aufheizen des Probenmaterials durch einen Abfall des Speichermoduls G' sowie durch ein Maximum des Verlustmoduls G'' abzeichnen.

Abbildung 77 zeigt den mittels DMTA gemessenen Speicher- und Verlustanteil des Schubmoduls beim Aufheizen des auskristallisierten Probenmaterials bei unterschiedlichen Messfrequenzen.

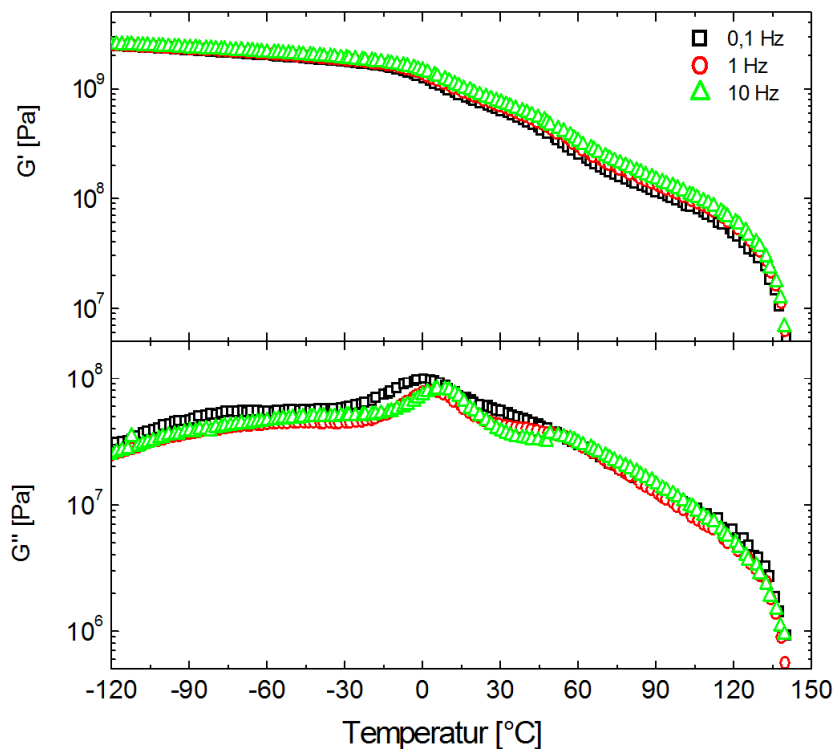


Abbildung 77: Speicher- und Verlustanteil des Schubmoduls beim Aufheizen des auskristallisierten Probenmaterials (Heizrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5\text{ K/min}$)

Beim Aufheizen werden bei Temperaturen von rund $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zunächst nichtkooperative lokale Bewegungen beobachtet. Diese Bewegungsprozesse werden als β -Relaxation bezeichnet.

Der α -Relaxationsprozess (Hauptrelaxation) bei Temperaturen von rund $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der dominante Relaxationsprozess. Hierbei finden kooperative Molekülumlagerungen statt, welche Fließvorgänge in den amorphen Bereichen ermöglichen. Das Maximum des Verlustmoduls G'' bei rund $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann somit dem Glasübergang des amorphen Anteils zugeordnet werden. Allerdings sei angemerkt, dass sich ein Großteil des amorphen Materials zwischen den Kristalllamellen eingeschlossen befindet. Aufgrund dieser räumlichen Begrenzung können Abweichungen der molekularen Beweglichkeit im Vergleich zu amorphem Bulkmaterial auftreten.

Ein weiterer, als α_c -Relaxation bezeichneter Prozess ist im Temperaturbereich nahe der Schmelztemperatur zu beobachten [189,190,191,193].

Eine deutlichere Zuordnung der einzelnen Prozesse erlaubt die Betrachtung des Verlustfaktors $\tan(\delta)$. Dieser ist in Abbildung 78 dargestellt.

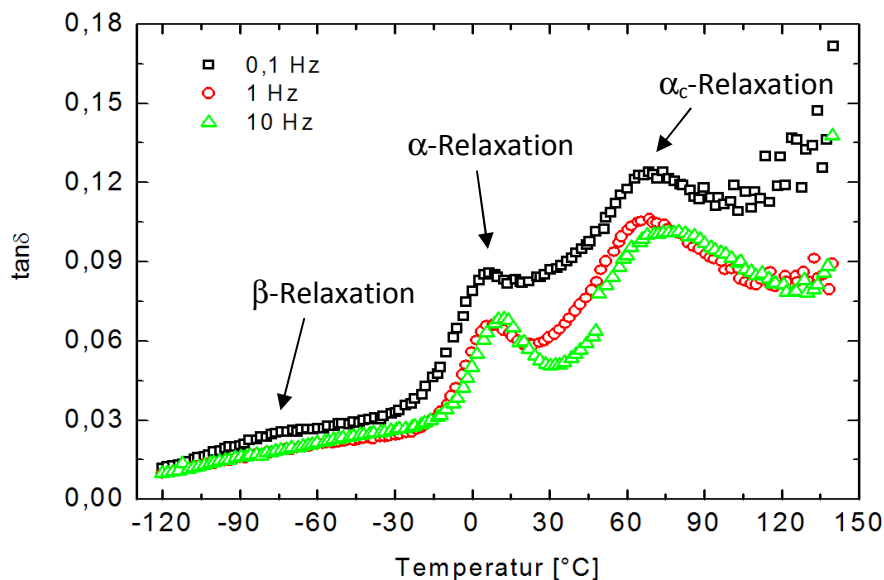


Abbildung 78: Verlustfaktor $\tan(\delta)$ beim Aufheizen des auskristallisierten Probenmaterials (Heizrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5\text{ K/min}$)

Der Ursprung der α_c -Relaxation ist bisher noch nicht eindeutig geklärt, jedoch ist die Anwesenheit einer kristallinen Fraktion notwendig für das Auftreten des α_c -Prozesses [203,194,195]. Zur Erklärung dieser Relaxation wurden verschiedene Mechanismen auf molekularer Ebene vorgeschlagen, wobei der Ursprung sowohl innerhalb der Kristalllamellen als auch in der steif amorphen Fraktion zwischen den Lamellen angenommen wird [203,196,197,198].

Reneker et. al. [196,197,198] nehmen an, dass die α_c -Relaxation innerhalb der Lamellen durch die Diffusion von Kristalldefekten in Kettenrichtung hervorgerufen wird. Hierbei ist die Faltungslänge der Polymerketten der bestimmende Faktor für die Relaxationszeit des α_c -Prozesses. Dies erklärt die Zunahme der Relaxationstemperatur mit zunehmender Lamellendicke L_k [199,200]. Jedoch sind die nach Reneker abgeschätzten mittleren Relaxationszeiten kleiner als experimentell beobachtete Werte. Dies lässt darauf schließen, dass der Ursprung der α_c -Relaxation die steif amorphe Fraktion ist, wobei der Prozess durch lokale Molekümlagerungen innerhalb der Lamellen induziert ist [194]. Diese Umlagerungen werden im Allgemeinen als flipflop- oder Schraubenbewegungen der Methylgruppen im Kristallgitter oder als Diffusion von Kristalldefekten identifiziert [201,202,203].

Nach Alberola et al. [194] erzeugt die Defektdiffusion lokale Spannungen, die zur Deformation der Lamellen führt. Diese Deformation muss durch kooperative Molekülbewegungen der steif amorphen Fraktion ausgeglichen werden und führt somit zu der beobachteten α_c -Relaxation.

Oftmals werden zwei oder mehr Relaxationspeaks im α_c -Übergangsbereich gefunden, welche auf eine Verteilung der Lamellendicken zurückzuführen sind [194,195].

Abbildung 79 zeigt beispielhaft die mittels pvT-US gemessene Ultraschallexzessdämpfung bei verschiedenen Frequenzen beim Abkühlen von *i*-PP unter einem Druck von $p = 50 \text{ bar}$. Hierbei ist der Peak bei rund $60 \text{ }^\circ\text{C}$ der α -Relaxation zuzuordnen.

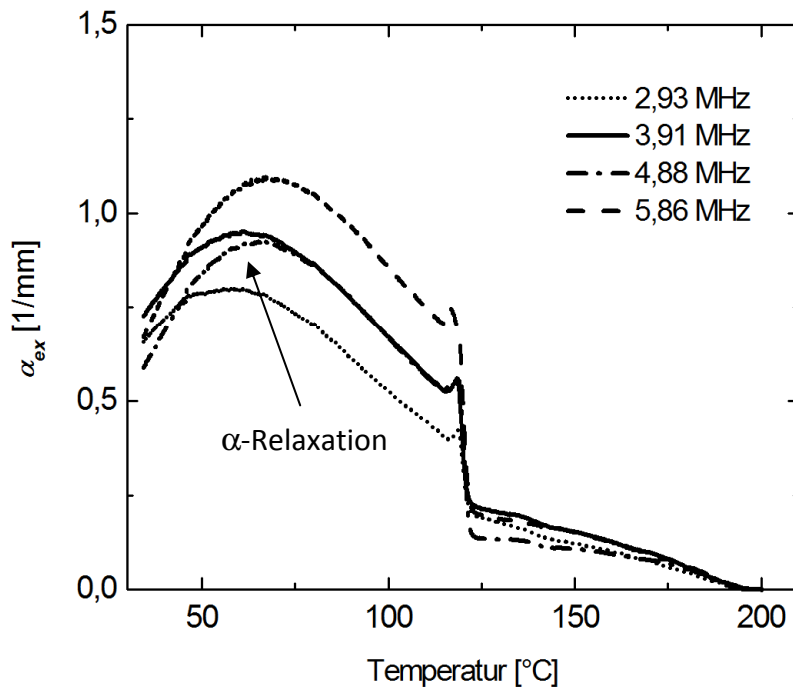
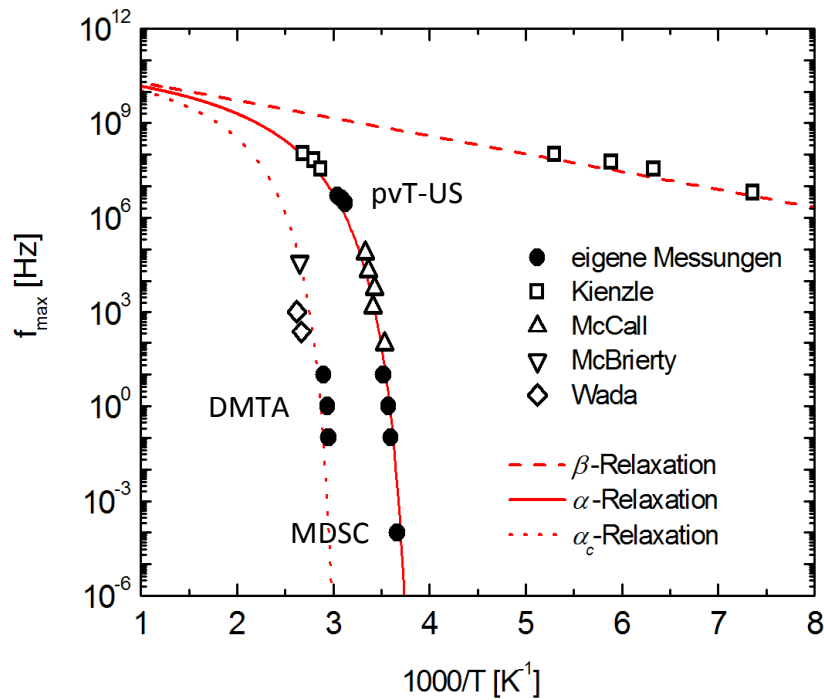


Abbildung 79: Ultraschall-exzessdämpfung bei verschiedenen Frequenzen beim Abkühlen von *i*-PP unter einem Druck von $p = 50 \text{ bar}$ (Kühlrate $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5 \text{ K/min}$)

Im Arrhenius-Plot (siehe Abbildung 80) wird die Frequenz über dem Kehrwert der entsprechenden Maximumtemperatur aufgetragen. Mittels dieser sogenannten „Relaxation Map“ können die Messdaten den jeweiligen Relaxationsprozessen zugeordnet werden.

Abbildung 80: Arrhenius-Plot (Relaxation Map) von *i*-PP

Zusätzlich zu den eigenen Messungen sind Daten aus NMR-Messungen von Kienzle et. al. [204] und McBrierty et. al. [200] sowie Daten aus verschiedenen Messungen, welche von McCall [205] und Wada et. al. [206] zusammengestellt wurden, in den Plot aufgenommen.

Wie in Abbildung 80 ersichtlich und bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben, folgt die β -Relaxation einem Arrhenius-Gesetz. Die Relaxationsfrequenzen $f_{\max} = (2\pi \cdot \tau)^{-1}$ der α -Relaxation wurden durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) (Gleichung (25)) angepasst. Die Fitparameter sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Prozess	f_0 [GHz]	C [K]	T_∞ [K]
α	40	755	248
α_c	40	755	312
β	70	1300	-

Tabelle 8: Fitparameter zur Anpassung mittels VFT-Gleichung

5 Experiment zur Untersuchung der Kristallisationskinetik unter Druck

5.1 Prinzip des Drucksprungexperiments

In der vorliegenden Arbeit wurde das isotherme Kristallisationsverhalten von isotaktischem Polypropylen (*i*-PP) unter Druck aus der ruhenden Schmelze untersucht. Hierzu wurden systematische Drucksprungexperimente in der pvT-US-Messzelle (siehe Kapitel 3.3) durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurden Temperatur und Druck variiert, um den Einfluss dieser Parameter auf die Kinetik der Phasenumwandlung sowie auf die resultierende Morphologie zu untersuchen. Das Prinzip dieser Experimente ist in Abbildung 81 dargestellt. Wie bereits dargelegt, weist die Wachstumsgeschwindigkeit W der Kristalle einen temperaturabhängigen, glockenförmigen Verlauf auf, wobei das Wachstum oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 sowie unterhalb der Vogel-Temperatur T_∞^0 zum Erliegen kommt. Im Drucksprungexperiment wird das geschmolzene Polymer bei Atmosphärendruck p_0 ($p_0 \cong 1 \text{ bar}$) bis zu einer Temperatur T_k unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 unterkühlt. Danach wird der hydrostatische Druck sprunghaft auf einen Wert $p_k \gg 1 \text{ bar}$ angehoben, was eine signifikante Erhöhung der Keimbildungs- bzw. Kristallisationsrate, aufgrund der Verschiebung der beiden Übergangstemperaturen, zur Folge hat (siehe Kapitel 2.5) und somit eine isotherme Kristallisation bei einem Kristallisationsdruck p_k induziert. Um isotherme und isobare Kristallisationsbedingungen zu gewährleisten, werden während der Kristallisation Temperatur und Druck konstant gehalten. Wobei eine kontinuierliche Nachregelung des Drucks nötig ist, um die Volumenverringerung des Materials durch die Kristallisation auszugleichen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich vor dem Drucksprung bereits Keime gebildet haben. Aufgrund der äußerst niedrigen Kristallisationsrate $W(T_k)$ ist jedoch der Anteil der bereits gebildeten kristallinen Phase experimentell nicht nachzuweisen und somit zu vernachlässigen.

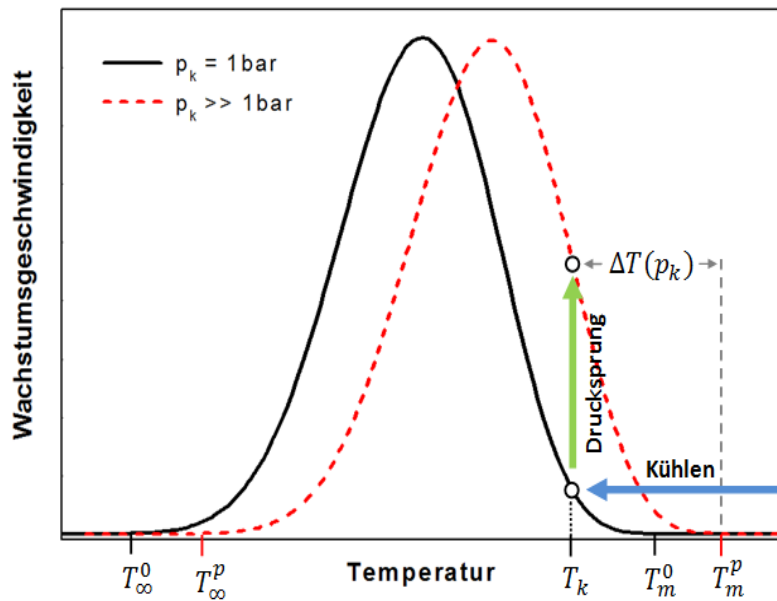


Abbildung 81: Prinzip des Drucksprungexperiments zur Kristallisation unter isothermen und isobaren Bedingungen (T_{∞}^0, T_m^0 : Vogel- und Gleichgewichtsschmelztemperatur bei Atmosphärendruck; T_{∞}^p, T_m^p : Vogel- und Gleichgewichtsschmelztemperatur beim Druck p_k)

Wie Abbildung 81 zu entnehmen ist, können die Ergebnisse der Messungen entweder in Abhängigkeit von Kristallisationstemperatur T_k und dem wirkenden Druck p_k oder in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p_k)$ (siehe Kapitel 2.5) dargestellt werden, wobei letzteres einen direkten Vergleich der Ergebnisse von Messungen bei verschiedenen Drücken ermöglicht. Die Unterkühlung nach dem Drucksprung beträgt $\Delta T(p_k) = T_m^p - T_k$, wobei T_m^p die Gleichgewichtsschmelztemperatur bei dem Kristallisationsdruck p_k ist. T_{∞}^p ist die Vogel-Temperatur bei dem Druck p_k .

5.2 Probenpräparation und Durchführung

Das Ausgangsmaterial der untersuchten Proben stellen spritzgegossene Platten dar, welche unter regulären Verarbeitungsbedingungen (siehe Tabelle 9) aus granularem Rohmaterial hergestellt wurden.

Maschine	Klöckner Ferromatik Desma FX75-2F
Werkzeugtemperatur	30 °C – 40 °C
Schmelzetemperatur	190 °C – 230 °C
Einspritzgeschwindigkeit	30 mm/s – 60 mm/s
Nachdruck	300 bar

Tabelle 9: Verarbeitungsbedingungen des Ausgangsmaterials

Dem Durchmesser des Druckzylinders der Messzelle entsprechend, werden aus diesen Platten Scheiben mit einem Durchmesser von $\varnothing = 40 \text{ mm}$ und einer Dicke von $x = 2 \text{ mm}$ ausgestanzt, oberflächlich gereinigt und gewogen (siehe Abbildung 82).

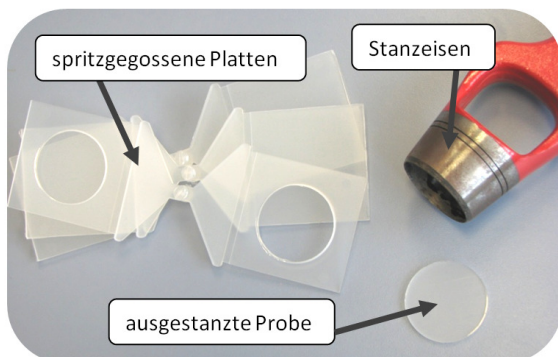


Abbildung 82: Ausgangsmaterial und Probenpräparation

Vor jeder Messung muss zunächst ein Nullpunktabgleich des pvT-US-Spektroskops durchgeführt werden. Hierzu wird das Spektroskop ohne Probe montiert und auf die Nullpunktparameter ($T = 30 \text{ °C}$, $p = 12 \text{ bar}$) eingeregelt. Nach Äquilibration des Systems kann der Offset der Abstandsmessung bestimmt werden. Danach folgen das Einsetzen der Materialprobe und das Aufheizen der Messzelle. Aufgrund der Trägheit des Temperiersystems, bedingt durch die massive Bauform der Messzelle, muss das Aufheizen in mehreren Stufen erfolgen. Um die thermische Vorgeschichte des Materials auszulöschen

wird die Probe bei einer Temperatur von rund $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ druckfrei für 15 min getempert und anschließend druckfrei auf die entsprechende Kristallisationstemperatur T_k mit rund $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 2,5\text{ K/min}$ abgekühlt. Bei Erreichen der Versuchstemperatur T_k zum Zeitpunkt t_0 erfolgt der Drucksprung von Atmosphärendruck auf den entsprechenden Kristallisationsdruck p_k . Die Darstellung und Auswertung der Ergebnisse erfolgt jeweils nach dem Zeitpunkt $t = t_0$, welcher den Startpunkt des Experiments darstellt und somit auf null gesetzt wird. Ein typisches Temperatur-Druck-Programm ist beispielhaft in Abbildung 83 dargestellt.

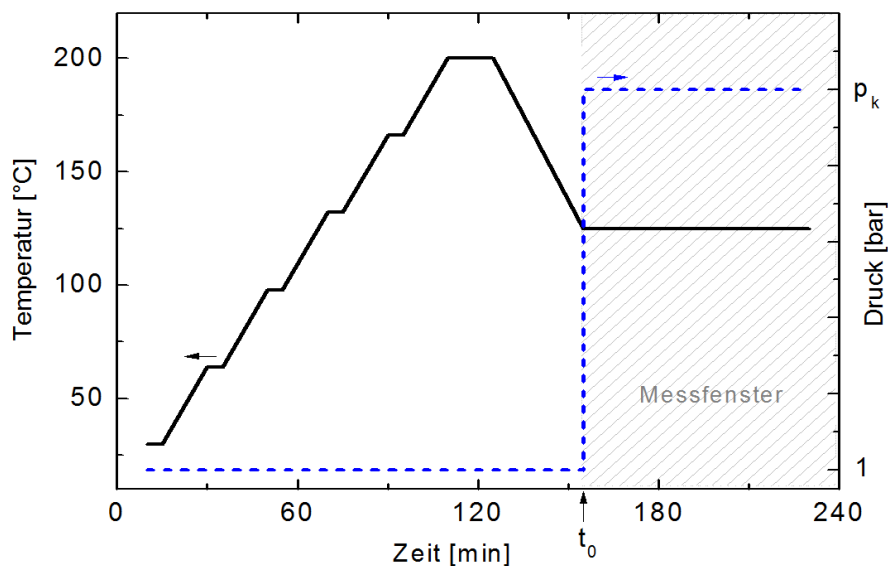


Abbildung 83: Darstellung eines Temperatur-Druck-Programms

Nachdem die Probe vollständig auskristallisiert ist, was sich durch eine nahezu konstant bleibende Dichte abzeichnet, wird sie entlastet und kann vorsichtig entnommen werden. Bis zur später folgenden physikalischen Charakterisierung werden der Proben bei rund $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Gefrierschrank gelagert.

5.3 Voruntersuchungen zur Homogenität der auskristallisierten Proben

Wesentliche Faktoren, welche die resultierende Morphologie des erstarrenden Polymers beeinflussen sind Temperaturgradienten und die eventuell nukleierende Wirkung der Gefäßwände. Aufgrund des Aufbaus der Messzelle sind designbedingte Temperaturgradienten erst einmal auszuschließen, können sich jedoch durch den adiabatischen Effekt beim Drucksprung und durch die Produktion von Kristallisationswärme ausbilden. Unter der Annahme, dass der Drucksprung als eine adiabatisch reversible Zustandsänderung betrachtet werden kann, ergibt sich für die Temperaturerhöhung beim Drucksprung folgender Zusammenhang [207]:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \cdot v \cdot \beta}{c_p} \quad (135)$$

Eine Abschätzung des adiabatischen Effektes mit typischen Werten im Messbereich ($T = 400 \text{ K}$, $v = 1,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\beta = 6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und $c_p = 2,4 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$) liefert $\frac{\Delta T}{\Delta p} = 0,01 \text{ K}/\text{bar}$. Dies hätte eine Erhöhung der Probentemperatur von $\Delta T = 2 \text{ °C}$ bei einem Drucksprung von $\Delta p = 200 \text{ bar}$ zur Folge, was sich merklich auf den Kristallisationsvorgang auswirken könnte. Die in der Nähe der Probe gemessene Temperatur (siehe Kapitel 3.3) zeigt jedoch keine signifikante Variation beim Drucksprung (siehe Abbildung 84), was auf einen guten Wärmeübergang zwischen Probe und Messzelle und somit auf eine schnelle Ableitung der produzierten Wärme schließen lässt. Jedoch sind Temperaturgradienten im Inneren der Probe nicht auszuschließen.

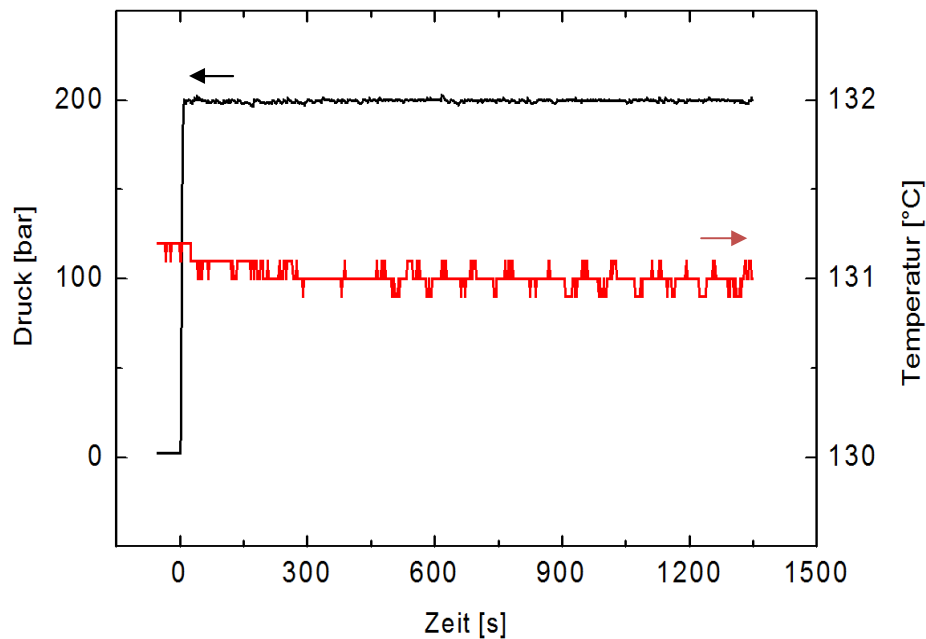


Abbildung 84: Verlauf der gemessenen Temperatur nahe der Probenoberfläche beim Drucksprung

Beeinflussende Temperaturgradienten während der Erstarrung des Probenmaterials bilden sich in der resultierenden Morphologie ab. Somit ist bei Vorhandensein signifikanter Gradienten eine Variation der Kristallinität und der mittleren Sphärolithgröße über die Probendicke zu erwarten. Aus diesem Grund wurde der Kristallisationsgrad einer Probe in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberfläche mittels Infrarotspektroskopie (FT-IR) nach der in [208] beschriebenen Methodik bestimmt.

Abbildung 85 zeigt einen Vergleich der gemessenen Kristallinitäten einer in der Messzelle unter isothermen und isobaren Bedingungen kristallisierten Probe zu einer spritzgegossenen Probe.

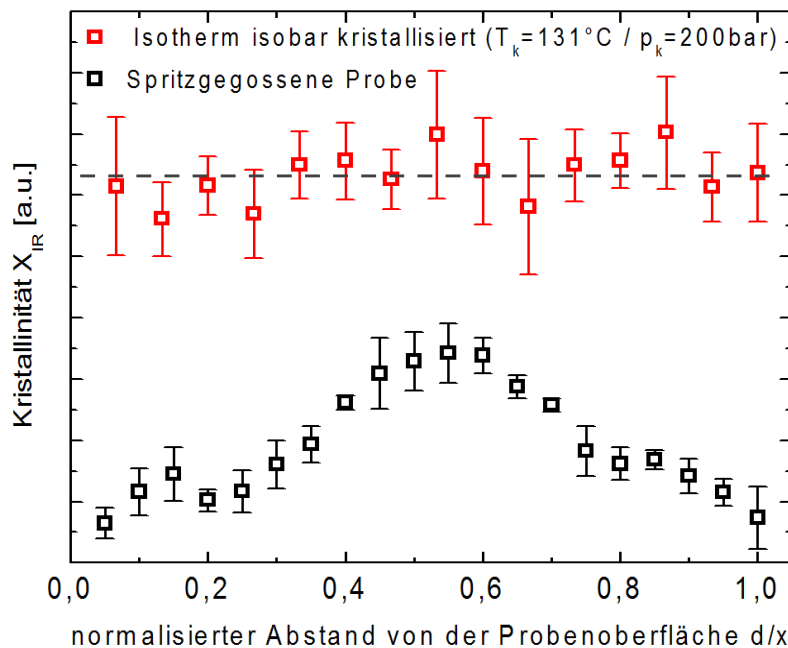


Abbildung 85: Kristallinität in Abhängigkeit vom Abstand von der Probenoberfläche

Aufgrund der Herstellungsbedingungen (hohe Scherkräfte sowie große Temperaturgradienten) weisen die spritzgegossenen Proben eine deutliche Variation der Kristallinität auf. Isotherm und isobar kristallisierte Proben in der pVT-US-Messzelle zeigen jedoch einen konstanten Kristallisationsgrad über die Probendicke, was auf geringe Temperaturgradienten hindeutet. Entsprechend werden die so auskristallisierten Proben im Folgenden als homogen hinsichtlich ihrer Kristallinität angenommen.

Die durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen zeigen ebenso eine einheitliche Mikrostruktur der in der Messzelle auskristallisierten Proben (siehe Abbildung 86). Weder transkristalline Randschichten noch signifikante Variationen der Sphärolithgröße konnten nachgewiesen werden. Hierbei wurden die Sphärolithradien durch Ausmessen der Schenkellänge der im Polarisationsmikroskop ersichtlichen typischen Malteserkreuze der doppelbrechenden Sphärolithe bestimmt, wobei jeweils rund 100 Sphärolithe an verschiedenen Positionen innerhalb der Probe vermessen wurden (siehe Kapitel 4.3.5).

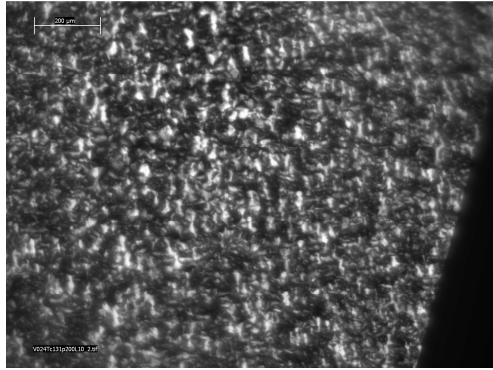


Abbildung 86: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts über die Probendicke zeigt die einheitliche Mikrostruktur der in der Messzelle auskristallisierten Proben

Aufgrund dieser Voruntersuchungen ist davon auszugehen, dass geringe Temperaturgradienten innerhalb der Probe vorhanden sind, sich jedoch nicht entscheidend auf die resultierende Morphologie und der zugrunde liegenden Bildungskinetik auswirken. Eine nukleierende Wirkung der Gefäßwände wird ausgeschlossen.

6 Ergebnisse und Diskussion der Ultraschall- und pvT-Untersuchungen zur Kristallisationskinetik

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Drucksprungexperimente dargestellt. Zur Deutung der zeitlichen Entwicklung der Messgrößen während der isothermen Kristallisation unter Druck und zur Darstellung der daraus abgeleiteten Größen erfolgt zunächst die Beschreibung eines Drucksprungexperiments. Anschließend folgt die Analyse der Kristallisationskinetik. Hierbei wird ein Vergleich zwischen Druckdilatometrie und Ultraschallspektroskopie angestellt.

6.1 Beschreibung eines Musterexperiments

6.1.1 Zeitentwicklung der Messgrößen

Abbildung 87 zeigt beispielhaft den Verlauf der mittels pvT-US-Spektroskopie gemessenen Größen spezifisches Volumen v , longitudinale Schallgeschwindigkeit c_L und Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizient α_{ex} (in Bezug auf die Dämpfung zum Zeitpunkt t_0 direkt nach dem Drucksprung, siehe Abbildung 83) bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ nach einem Drucksprung von Atmosphärendruck auf $p_k = 50 \text{ bar}$ bei einer isothermen Kristallisationstemperatur von $T_k = 129 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die pvT-US-Messkurven weiterer Drucksprungexperimente (siehe Tabelle 4) befinden sich im Anhang.

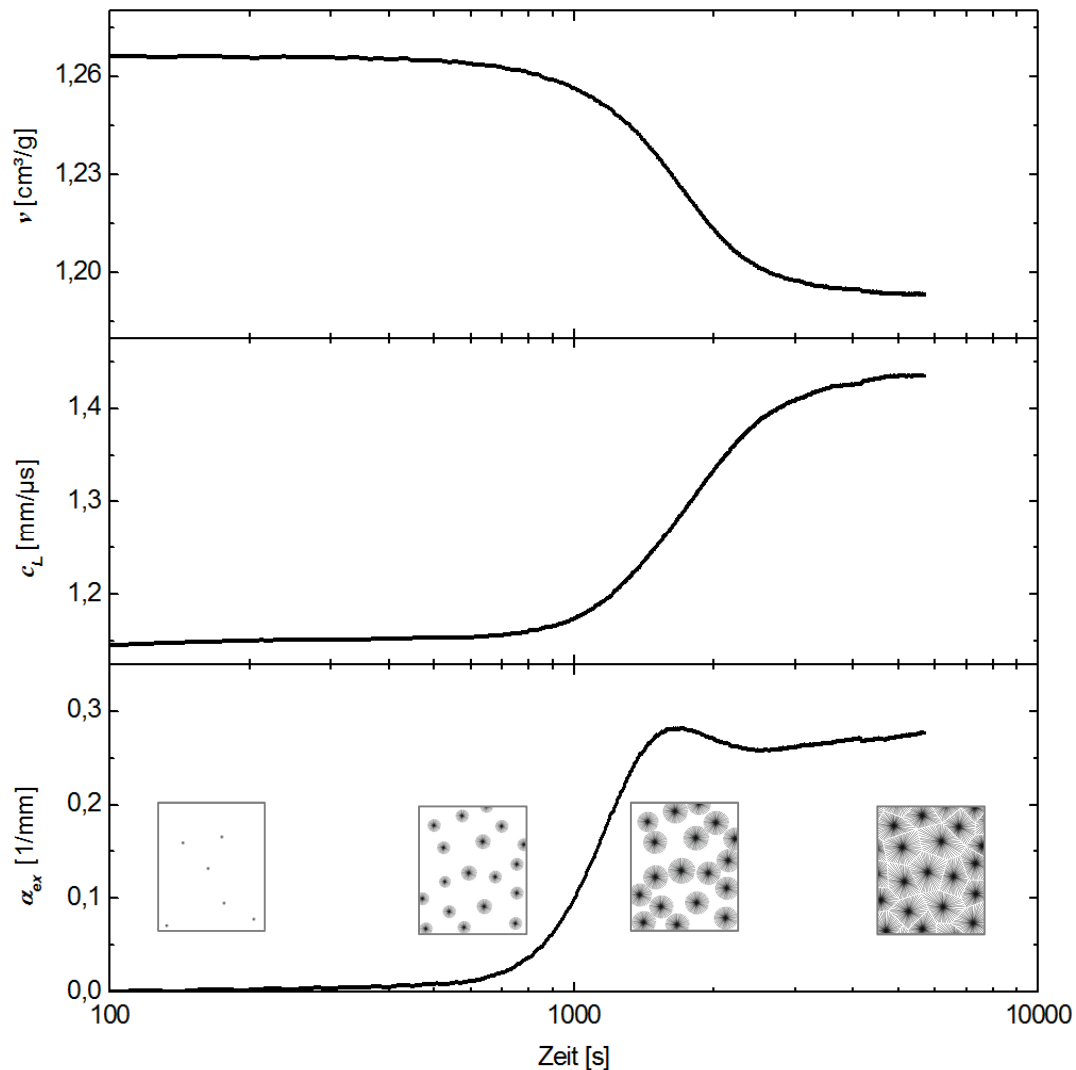


Abbildung 87: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei isotherm-isobarer Kristallisation ($T_k = 129^\circ\text{C}$ / $p_k = 50\text{ bar}$)

Die Kurven zeigen die drei charakteristischen Bereiche des Übergangs von der flüssigen Schmelze in den teilkristallinen Festkörper:

1) flüssige Polymerschmelze mit ersten Keimen und kleinen Sphärolithen:

Vor dem Drucksprung befindet sich das Material im flüssigen Ausgangszustand. Nach dem Drucksprung setzt erhöhte Keimbildung ein. Während dieser sogenannten „Inkubationsphase“ bleiben spezifisches Volumen, Schallgeschwindigkeit und Exzessdämpfungskoeffizient nahezu konstant, da das System noch durch die physikalischen Eigenschaften der Polymerschmelze dominiert wird.

2) *flüssig-fest Übergangsbereich:*

Nach etwa 600 Sekunden nimmt das spezifische Volumen signifikant ab, wohingegen Schallgeschwindigkeit und Dämpfung stetig zunehmen. Dies markiert den flüssig-fest Übergangsbereich, welcher hier bis ca. 3000 Sekunden andauert. Die Sphärolithe wachsen mit konstanter Geschwindigkeit, wodurch Dichte und Schallgeschwindigkeit des Systems monoton wachsen. Im Übergangsbereich treten Perkolation der Sphärolithe und Phaseninversion auf. Die Dämpfung nimmt aufgrund von Schallstreuung und der anderen in Kapitel 2.6.2 diskutierten Effekte zu, durchläuft ein Maximum und pendelt sich im Anschluss auf einen konstanten Wert ein. Dieses Dämpfungsverhalten zeigt sich bei allen Kristallisationsbedingungen und wird in Kapitel 7 näher erläutert.

3) *teilkristalliner Polymerfestkörper:*

Nach 3000 Sekunden verbleiben die experimentellen Größen annähernd konstant. Nun ist der flüssig-fest-Übergang vollzogen und die Kristallisation des Materials nahezu abgeschlossen. Das System befindet sich im teilkristallinen Endzustand. Das Dämpfungsverhalten im teilkristallinen Festkörper wird in Kapitel 7 diskutiert.

6.1.2 Ableitung kinetischer Parameter

Aus den Messgrößen können nun verschiedene Größen abgeleitet werden. Zunächst wird die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften betrachtet. Abbildung 88 zeigt den berechneten Verlauf des Longitudinalmoduls bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$, wobei zur Berechnung die Zeitentwicklung von Ultraschallgeschwindigkeit und Dichte berücksichtigt wurden (siehe Kapitel 2.6.1). Auch hier zeigen sich die oben beschriebenen Zustandsbereiche. Bis rund 600 Sekunden nach dem Drucksprung bleibt der Modul nahezu konstant bei einem Wert von etwa 1 GPa . Im Übergangsbereich steigt er stetig an und nähert sich nach Abschluss der Kristallisation einem konstanten Endwert von rund $1,7 \text{ GPa}$.

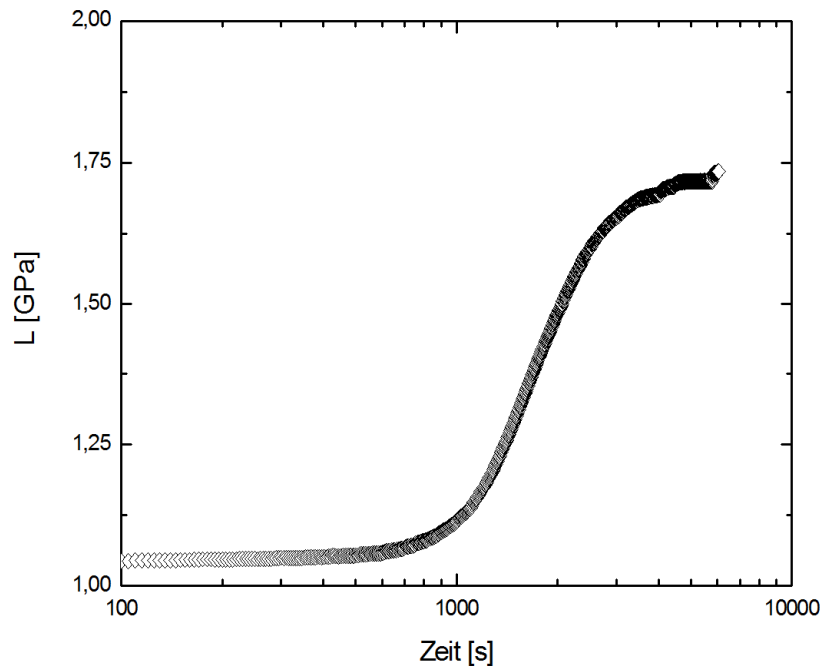


Abbildung 88: Entwicklung des Longitudinalmoduls L bei der Mittenfrequenz von $f = 4 \text{ MHz}$ während der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von $T_k = 129 \text{ °C}$ und einem Druck von $p_k = 50 \text{ bar}$

Zur Ableitung kinetischer Parameter der Kristallisation ist es nötig, die zeitabhängige Entwicklung der Kristallinität zu berechnen. Wie bereits dargelegt, wird die relative Kristallinität bzw. der Sphärolithvolumenfüllgrad ϕ_s (bei Annahme einer konstanten Dichte innerhalb der Sphärolithe) unter Verwendung des gemessenen spezifischen Volumens (siehe Abbildung 87) nach Gleichung (114) kalkuliert.

Alternativ kann der Volumenanteil der Sphärolithe auch aus der Zeitentwicklung des mittels Ultraschallspektroskopie gemessenen Longitudinalmoduls abgeleitet werden. Hierzu wird die kristallisierende Schmelze als heterogenes Zweiphasensystem aus teilkristallinen Kugeln in einer amorphen Matrix betrachtet. Die mechanischen Eigenschaften des Komposits hängen dabei nicht nur von den Eigenschaften der einzelnen Komponenten ab, sondern sind auch durch die innere Struktur der einzelnen Phasen und ihren Volumenanteil gekennzeichnet. Zur Berechnung des mechanischen Verhaltens eines mehrkomponentigen Systems existieren verschiedene Modelle [209,210,211,212,213,214]. Die einfachsten Modelle für zweikomponentige Systeme betrachten eine Beanspruchung von parallel (Voigt-Element) oder in Reihe (Reuss-Element) angeordneten Komponenten.

Zur Berechnung des zeitabhängigen Moduls einer kristallisierenden Polymerschmelze kann folgende empirische Mischungsregel angesetzt werden:

$$L(t)^\gamma = \phi_s(t) \cdot (L_s)^\gamma + (1 - \phi_s(t)) \cdot (L_a)^\gamma, \quad (136)$$

mit dem zeitabhängigen Sphärolithvolumenanteil ϕ_s , dem Longitudinalmodul L_s der teilkristallinen Phase und dem Modul L_a der amorphen Matrix.

Im Modell nach Voigt ist der Exponent $\gamma=1$. Das Voigt-Modell gibt den oberen Grenzwert des Moduls einer zweikomponentigen Mischung an. Der Volumenanteil nach Voigt ist:

$$\phi_{Voigt}(t) = \frac{L_a - L(t)}{L_a - L_s} \quad (137)$$

Den unteren Grenzwert des Gesamtmoduls liefert das Reuss-Modell. Hier ist $\gamma=-1$ und der Volumenanteil ist gegeben durch:

$$\phi_{Reuss}(t) = \frac{(L(t) - L_a) \cdot L_s}{L(t) \cdot (L_s - L_a)} \quad (138)$$

Engere Modulgrenzen für zweikomponentige Mischungen wurden von Hashin und Shtrikman [209] gefunden. Weitere Mischungsregeln wurden von Budiansky [212] und Kerner [213] angegeben. Mit den Volumenanteilen:

$$\phi_{Budiansky}(t) = \frac{(L_a - L(t)) \cdot \left(1 + \nu_B \cdot \left(\frac{L_s}{L(t)} - 1\right)\right)}{(L_a - L_s)}, \quad (139)$$

und

$$\phi_{Kerner}(t) = \frac{(L_a)^2 - L_a \cdot L(t) + \nu_K \cdot (L_a \cdot L_s - L_s \cdot L(t))}{(L_a)^2 - L_a \cdot L_s + \nu_K \cdot (L_a \cdot L(t) - L_s \cdot L(t))}, \quad (140)$$

wobei das Kerner-Modell für den Fall von sphärischen Inklusionen, die statistisch in einer Matrix verteilt sind, entwickelt wurde.

Budiansky und Kerner berücksichtigen die Poissonzahl ν durch reduzierte Faktoren:

$$\nu_B = \frac{2 \cdot (4 - 5 \cdot \nu)}{15 \cdot (1 - \nu)}, \quad (141)$$

$$\nu_K = \frac{2 \cdot (4 - 5 \cdot \nu)}{7 - 5 \cdot \nu}, \quad (142)$$

Die Poissonzahl ν kann durch longitudinal c_L und transversal Schallgeschwindigkeit c_T ausgedrückt werden:

$$\nu = \frac{1 - 2 \cdot \left(\frac{c_T}{c_L}\right)^2}{2 - 2 \cdot \left(\frac{c_T}{c_L}\right)^2} \quad (143)$$

Desweiteren soll überprüft werden, ob der Volumenanteil der Sphärolithe allein aus der zeitlichen Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit bestimmt werden kann. Hierzu werden die Phasenanteile nach dem Voigt- und Reuss-Modell berechnet, wobei nicht der Longitudinalmodul, sondern allein die zeitabhängige Ultraschallgeschwindigkeit $c(t)$ zur Berechnung herangezogen wird. Mit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit c_s der teilkristallinen Phase und c_a der amorphen Matrix ergibt sich der Volumenanteil der Sphärolithe nach dem Voigt-Modell zu:

$$\phi_{Voigt}^c(t) = \frac{c_a - c(t)}{c_a - c_s} \quad (144)$$

Die Berechnung des Sphärolithvolumenanteils mit der Schallgeschwindigkeit nach dem Reuss-Modell ergibt:

$$\phi_{Reuss}^c(t) = \frac{(c(t) - c_a) \cdot c_s}{c(t) \cdot (c_s - c_a)} \quad (145)$$

Abbildung 89 zeigt die Entwicklung der relativen Kristallinität bzw. des Volumenanteils der Sphärolithe ϕ_s während der Kristallisation. Zum Vergleich ist die aus den pvT-Daten berechnete relative Kristallinität, den Ultraschalldaten gegenübergestellt. Der Longitudinalmodul L_a und die Schallgeschwindigkeit c_a der amorphen Matrix ergeben sich aus den entsprechenden Werten zu Beginn des Experiments, da hier das Polymer als zähflüssige Schmelze vorliegt. Der Longitudinalmodul L_s und die Schallgeschwindigkeit c_s der teilkristallinen Phase leiten sich aus dem nahezu konstanten Wert nach Abschluss der Kristallisation ab (siehe Abbildung 87 und Abbildung 88). Im Budiansky- sowie Kerner-Modell wurde mit einer konstanten Poissonzahl von $\nu = 0,4$ gerechnet.

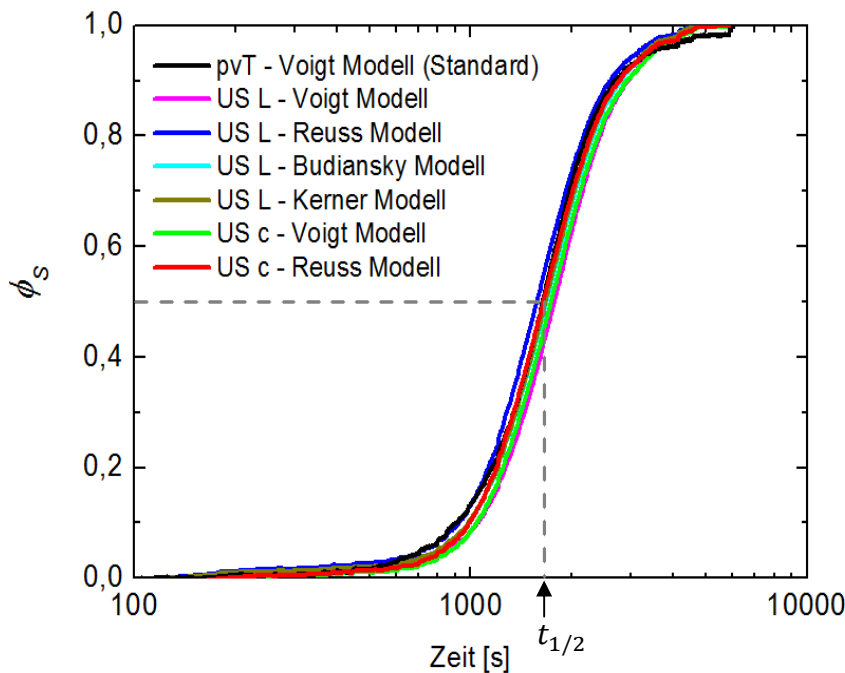


Abbildung 89: Entwicklung des Sphärolithvolumenanteils ϕ_s bei isothermer Kristallisation bei einer Temperatur von $T_k = 129^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p_k = 50\text{ bar}$ (pvT: Berechnung mit spezifischem Volumen; US L: Berechnung mit Longitudinalmodul; US c: Berechnung mit Ultraschallgeschwindigkeit)

Es zeigt sich, dass die Berechnung von ϕ_s allein aus der Ultraschallgeschwindigkeit (siehe Kurven „US c“ in Abbildung 89) und die Berechnung nach dem Standard-pvT-Verfahren (üblicherweise nur Voigt-Modell, siehe Kurve „pvT“ in Abbildung 89) sehr gut übereinstimmen. Dieses Ergebnis demonstriert die Gleichwertigkeit beider Methoden im Hinblick auf die Bestimmung der Zeitentwicklung der relativen Kristallinität bzw. des Volumenanteils der Sphärolithe. Weiterhin wird eine Unabhängigkeit der aus den Ultraschalldaten berechneten Sphärolithvolumenanteile ϕ_s von der verwendeten Mischungsregel beobachtet. Dies zeigt die Robustheit der Berechnungen gegenüber den Modellannahmen.

Ein Maß für die Kristallisationsrate ist die Übergangshalbwertszeit $t_{1/2}$. Diese ist abhängig von den Kristallisationsbedingungen und verstreicht bis 50% des Materials als teilkristalline Sphärolithe vorliegen (siehe Abbildung 89):

$$t_{1/2} = t|_{\phi_s=0,5} \quad (146)$$

Im betrachteten Beispiel ist $t_{1/2} \sim 1640$ s.

Für eine direkte Bestimmung der linearen Wachstumsrate W , ist es nötig die Sphärolithgröße zeitaufgelöst zu messen. Dies kann zum Beispiel mittels Mikroskopie erfolgen, was jedoch bei der Kristallisation unter Druck sehr schwierig ist.

Indirekt lässt sich die radiale Sphärolithwachstumsrate W aber auch aus dem zeitlichen Verlauf des Sphärolithanteils ϕ_s mittels einer Anpassung durch die Avrami-Gleichung bestimmen (Gleichung (49)). Dies liefert den Avrami-Exponenten n , welcher Rückschlüsse auf die Keimbildungsart und die Kristallgeometrie erlaubt sowie den kinetischen Faktor k , welcher ein direktes Maß der Kristallisationsrate W ist. Abbildung 90 zeigt die mittels Avrami-Gleichung angepasste Entwicklung des Sphärolithvolumenanteils ϕ_s .

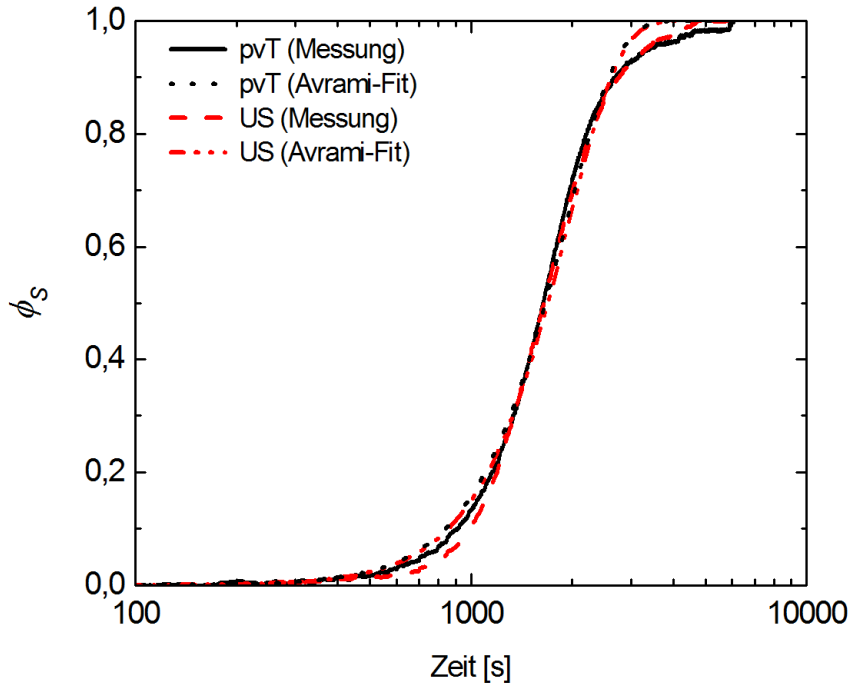


Abbildung 90: Anpassung des aus pvT- und aus US-Daten (Schallgeschwindigkeit, Reuss-Modell) berechneten Volumenanteil der Sphärolithe ϕ_s mit der Avrami-Gleichung ($T_k = 129\text{ °C} / p_k = 50\text{ bar}$)

Beide Anpassungen zeigen eine hohe Güte (reduziertes Bestimmtheitsmaß $R^2 > 0,99$). Die Anpassung der pvT-Daten liefert einen Wert von $n = 3,07 \pm 0,03$. Die Anpassung der US-Daten, basierend auf der Ultraschallgeschwindigkeit und Reuss-Modell, liefert $n = 3,08 \pm 0,03$ für den Avrami-Exponenten. Dies bestätigt die Annahme von heterogener Keimbildung und kugelförmigem Sphärolithwachstum (vgl. Tabelle 1), was im Allgemeinen bei der Kristallisation von Polypropylen zu erwarten ist [215,216,217].

Für den Faktor k ergibt der Fit der pvT-Daten einen Wert von $k = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-3}$, der Fit der US-Daten liefert $k = 9,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-3}$. Bei Kenntnis der Keimbildungsart und Kristallgeometrie sowie der Keimdichte N lässt sich daraus die Kristallisationsrate W ableiten. Bei heterogener Keimbildung und kugelförmigem Sphärolithwachstum gilt:

$$W = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot k}{4\pi \cdot N}} \quad (147)$$

Mit einer typischen Keimdichte von rund $N \sim 2 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ folgt eine radiale Sphärolithwachstumsrate von rund $W \sim 10 \text{ nm/s}$ bei $T_k = 129^\circ\text{C}$ und $p_k = 50 \text{ bar}$.

Wie diese Anpassung zeigt, ist das Avrami-Modell für das untersuchte Material anwendbar. Die Auswertung von pvT- und Ultraschalldaten liefert nahezu gleiche Resultate. Bei einem Sphärolithanteil größer als 80% sind deutliche Abweichungen des Modells von der Messung erkennbar. Dieses Verhalten wurde bereits erklärt und kann auf die Behinderung der Sphärolithe durch benachbarte Kristalle beim Wachstum zurückgeführt werden.

6.2 Übergangshalbwertszeiten und Sphärolithfüllgrad

Abbildung 91 zeigt beispielhaft die Zeitentwicklung des spezifischen Volumens v und der Ultraschallgeschwindigkeit c_L sowie die aus beiden Größen berechneten Verläufe des Sphärolithanteils ϕ_s nach den Gleichungen (114) und (145) bei der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von $T_k = 129^\circ\text{C}$ nach verschiedenen Drucksprüngen.

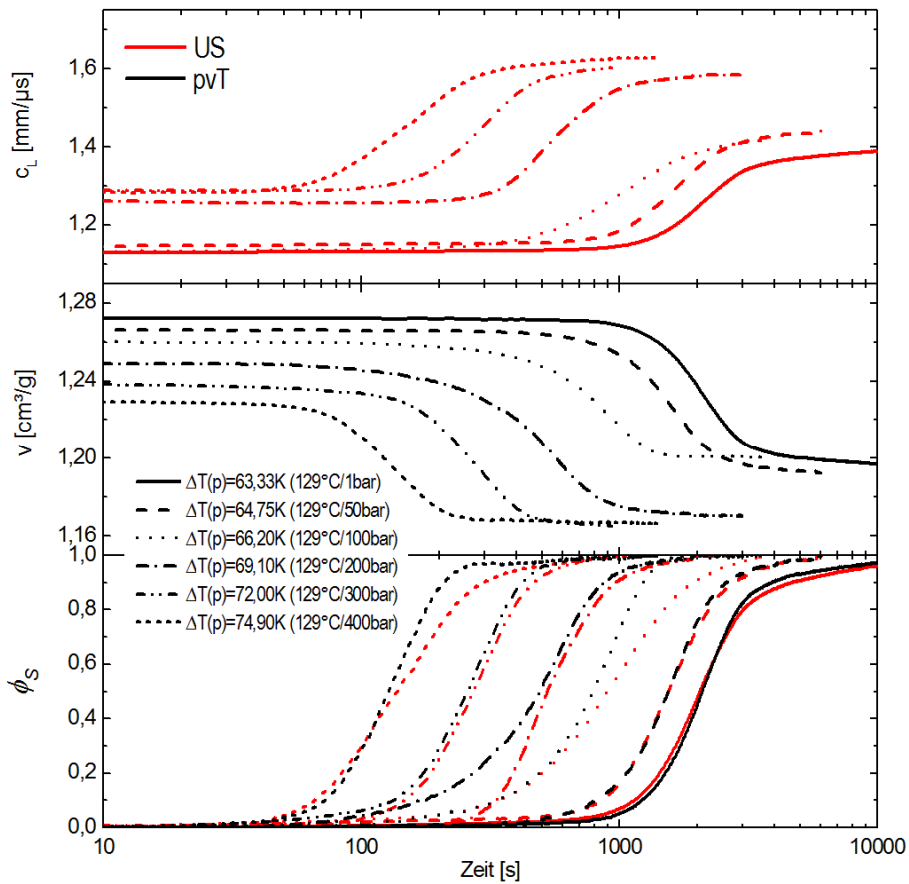


Abbildung 91: Zeitentwicklung des Sphärolithanteils bei isothermer Kristallisation bei einer Temperatur von $T_k = 129^\circ\text{C}$ und verschiedenen Kristallisationsdrücken p_k

Die Übereinstimmung in Abbildung 91 zeigt, dass beide Methoden, im Rahmen der Messfehler und der Modellannahmen, vergleichbare Zeitverläufe der berechneten Sphärolithfüllungen ϕ_s liefern.

Bei Druckbelastung kommt es zu einer Verschiebung der Gleichgewichtsschmelztemperatur. Dies entspricht einer Vergrößerung der Unterkühlung, woraufhin die Sphärolithwachstumsrate ansteigt. Somit ist eine Abnahme der Übergangshalbwertszeit $t_{1/2}$ mit zunehmendem Druck zu erwarten. Dies wird durch Abbildung 92 bestätigt. Hier ist die aus den Zeitentwicklungen des Sphärolithanteils ϕ_s bestimmte Druckabhängigkeit der Übergangshalbwertszeit $t_{1/2}$ bei der isothermen Kristallisation bei einer Temperatur von $T_k = 129\text{ °C}$ dargestellt.

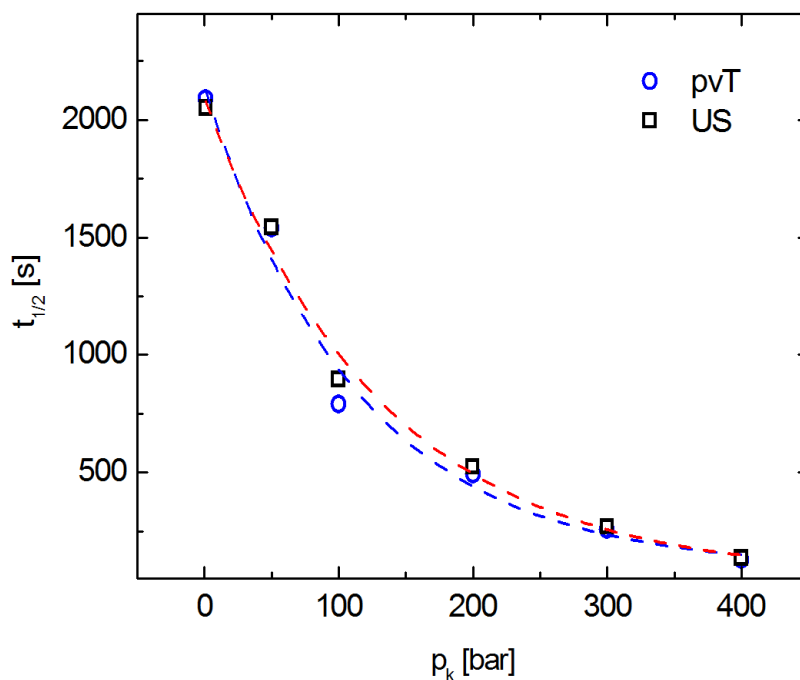


Abbildung 92: Übergangshalbwertszeiten $t_{1/2}$ in Abhängigkeit des Kristallisationsdrucks p_k bei konstanter Kristallisationstemperatur $T_k = 129\text{ °C}$

Die zeitliche Entwicklung des spezifischen Volumens v und der Ultraschallgeschwindigkeit c_L sowie die aus beiden Größen berechneten Verläufe des Sphärolithanteils ϕ_s nach den Gleichungen (114) und (145) bei der isothermen Kristallisation nach einem Drucksprung auf $p_k = 200\text{ bar}$ bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen ist beispielhaft in Abbildung 93 dargestellt.

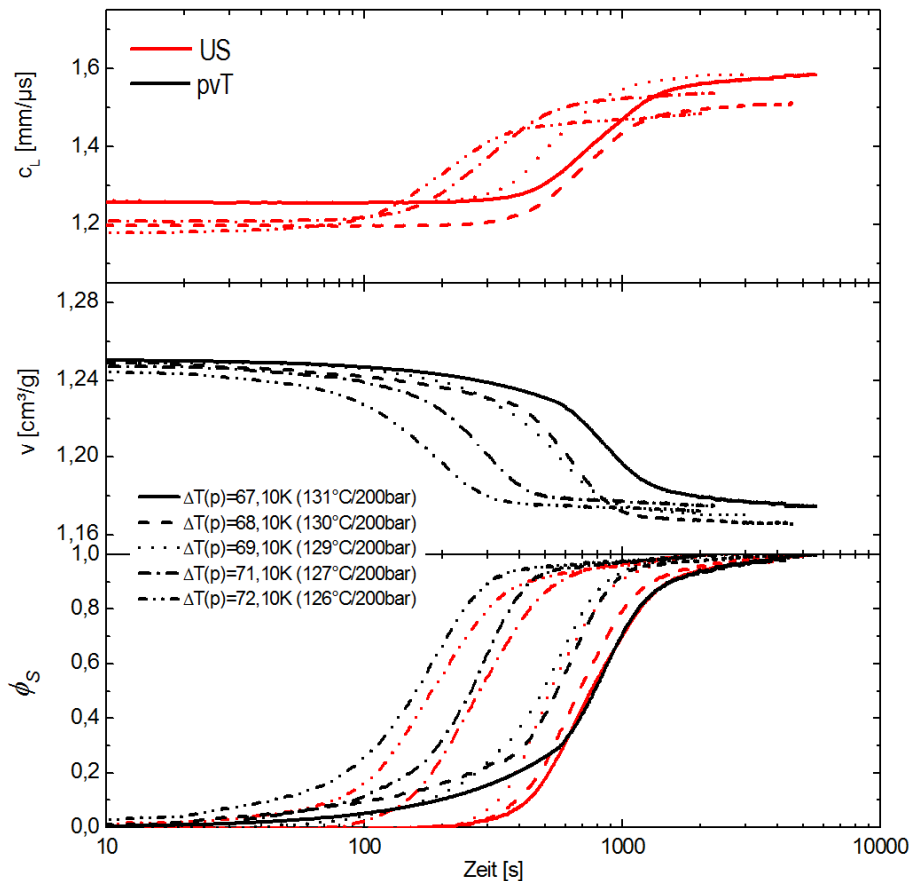


Abbildung 93: Zeitentwicklung des Sphärolithanteils bei isothermer Kristallisation nach einem Drucksprung auf $p_k = 200 \text{ bar}$ bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen T_k

Die Abweichungen in ϕ_S zu frühen Zeiten sind auf einen Massenverlust durch eine geringe Leckage direkt nach dem Drucksprung zurückzuführen. In diesem Fall ist die Messung des spezifischen Volumens v , welche auf der Erhaltung der Masse beruht (siehe Gleichung (111)), fehlerbehaftet, was sich schließlich in einer Abweichung des berechneten Sphärolithanteils gegenüber den Ultraschallmessungen äußert. Das Problem des Massenverlustes ist eine generelle, experimentelle Schwierigkeit bei pvT-Messungen. Hier zeigt sich ein Vorteil der Ultraschallmessung gegenüber der pvT-Messung.

Deutlich zu erkennen ist jedoch eine Zunahme der Übergangshalbwertszeit $t_{1/2}$ mit zunehmender Kristallisationstemperatur. Dies ist auf die niedrigere Unterkühlung und somit kleinere Sphärolithwachstumsrate zurückzuführen.

Wie in Abbildung 94 ersichtlich zeigen die Übergangshalbwertszeiten $t_{1/2}$ im betrachteten Temperaturbereich im Rahmen der Messfehler eine lineare Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur.

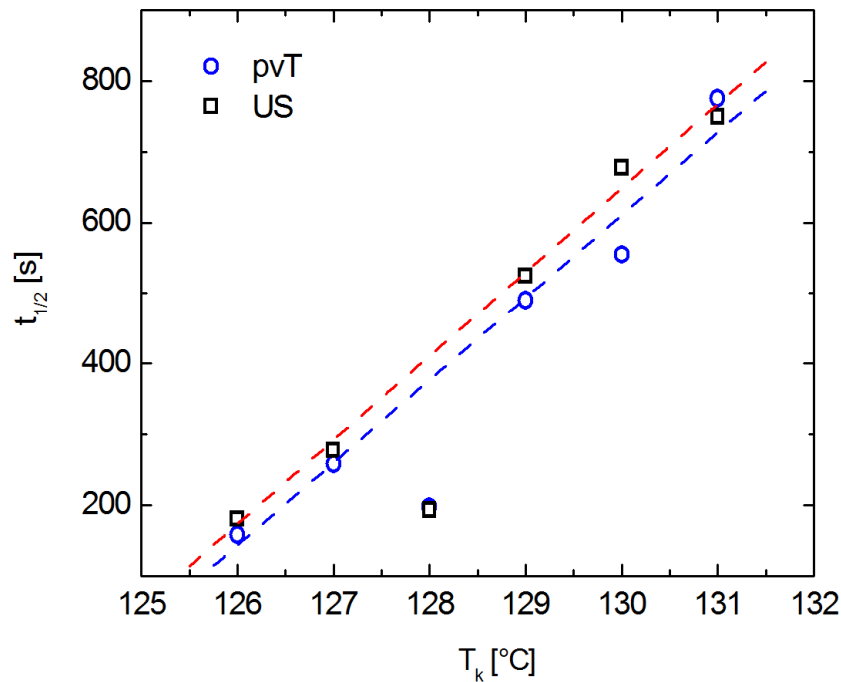


Abbildung 94: Übergangshalbwertszeiten $t_{1/2}$ in Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur T_k bei konstantem Kristallisationsdruck $p_k = 200 \text{ bar}$

Wie bereits erläutert, können die Ergebnisse bei verschiedenen Kristallisationsbedingungen im betrachteten Temperatur- und Druckbereich durch Auftragung über der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p) = T_m^p - T_k$ verglichen werden. Hierzu ist die Kenntnis der druckabhängigen Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^p bei dem entsprechenden Kristallisationsdruck p_k ($p = p_k$) nötig. Die Ermittlung von T_m^p wird in Kapitel 4.3.2 beschrieben. Abbildung 95 zeigt die Übergangshalbwertszeiten $t_{1/2}$ bei der isothermen Kristallisation in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$.

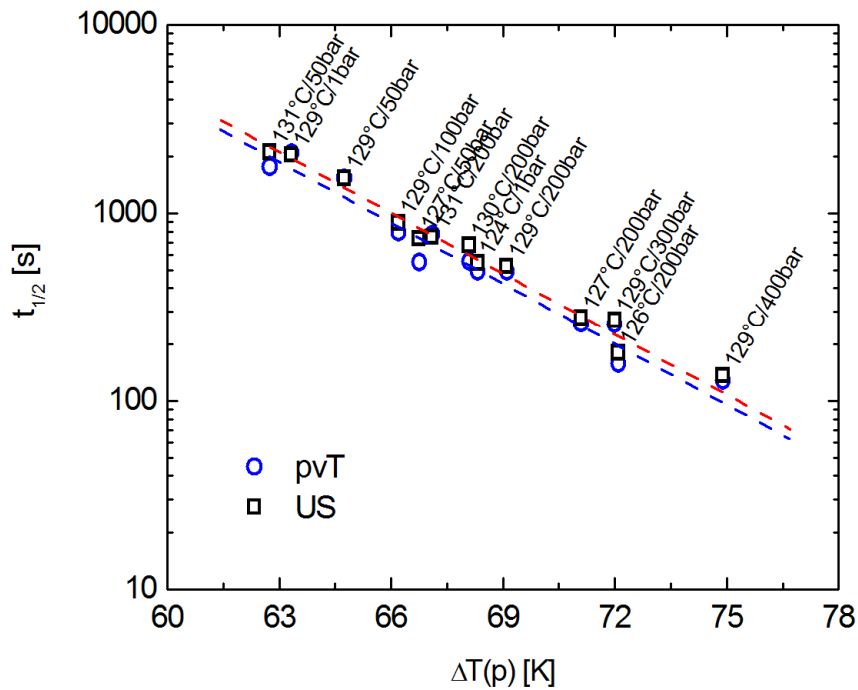


Abbildung 95: Übergangshalbwertszeiten $t_{1/2}$ in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$

Generell ist festzustellen, dass sich sowohl pvT- als auch Ultraschallmessungen zur Verfolgung von Kristallisationsvorgängen unter Druck eignen. Beide Methoden liefern im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Resultate, wobei sehr schnelle und sehr langsame Vorgänge unter Druck erfassbar sind.

6.3 Radiale Sphärolithwachstumsrate

Neben der Keimdichte N ist die radiale Sphärolithwachstumsrate W entscheidend für die Dauer der Gesamtkristallisation und bestimmt die Entwicklung der teilkristallinen Struktur.

Abbildung 96 zeigt die mittels Avrami-Fit ermittelten kinetischen Faktoren k in Abhängigkeit von der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$. Da bei hohem Sphärolithvolumenfüllgrad ϕ_s der Gültigkeitsbereich des Avrami-Modells verlassen wird, wurden die Messkurven (siehe Abbildung 91 und Abbildung 93) nur bis zu einem Wert von rund $\phi_s \sim 0,8$ angepasst.

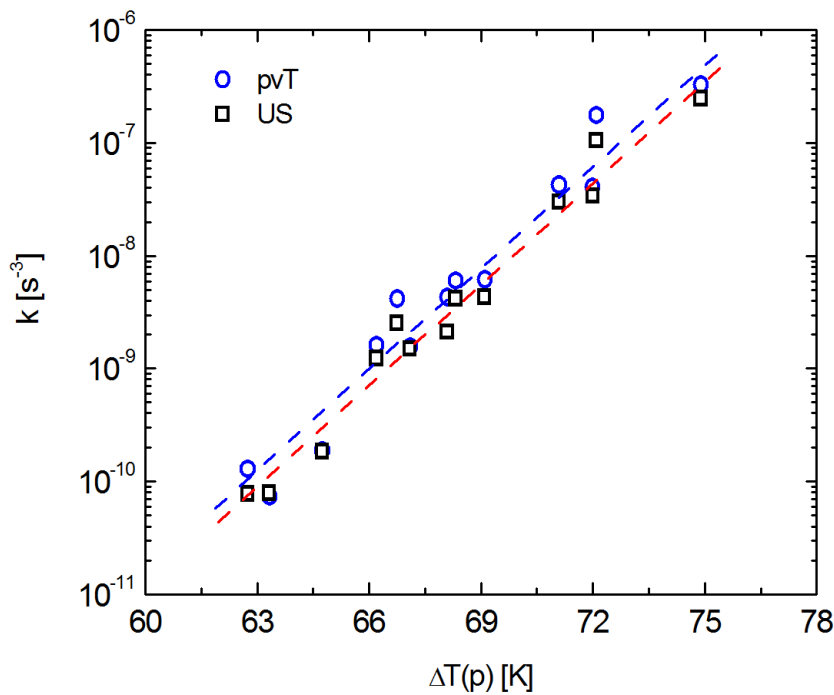


Abbildung 96: kinetischer Avrami-Faktor k in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$

Aus der Abbildung geht eine Variation des Wertes k im betrachteten Temperatur- und Druckbereich von rund vier Größenordnungen hervor. Wie bereits aus der Messung der Übergangshalbwertszeiten $t_{1/2}$ zu erwarten war, werden auch hier für beide Methoden nahezu identische Werte gefunden.

Zur Berechnung der radialen Sphärolithwachstumsrate W nach Gleichung (147) muss die Keimdichte N bekannt sein. Diese wurde näherungsweise aus dem mittleren Sphärolithradius $\langle R_S^\infty \rangle$ nach Abschluss der Kristallisation bestimmt (siehe Kapitel 4.3.5). Ausnutzung von Gleichungen (134) und (147) liefert die Abhängigkeit der Wachstumsrate W von dem kinetischen Faktor k und dem mittleren Sphärolithradius $\langle R_S^\infty \rangle$:

$$W \approx \sqrt[3]{k} \cdot \langle R_S^\infty \rangle \quad (148)$$

Abbildung 97 zeigt die nach Gleichung (148) berechnete radiale Sphärolithwachstumsrate W für pvT- und Ultraschallmessung, wobei die entsprechenden Werte von k sowie die resultierenden mittleren Sphärolithradien $\langle R_S^\infty \rangle$ genutzt wurden.

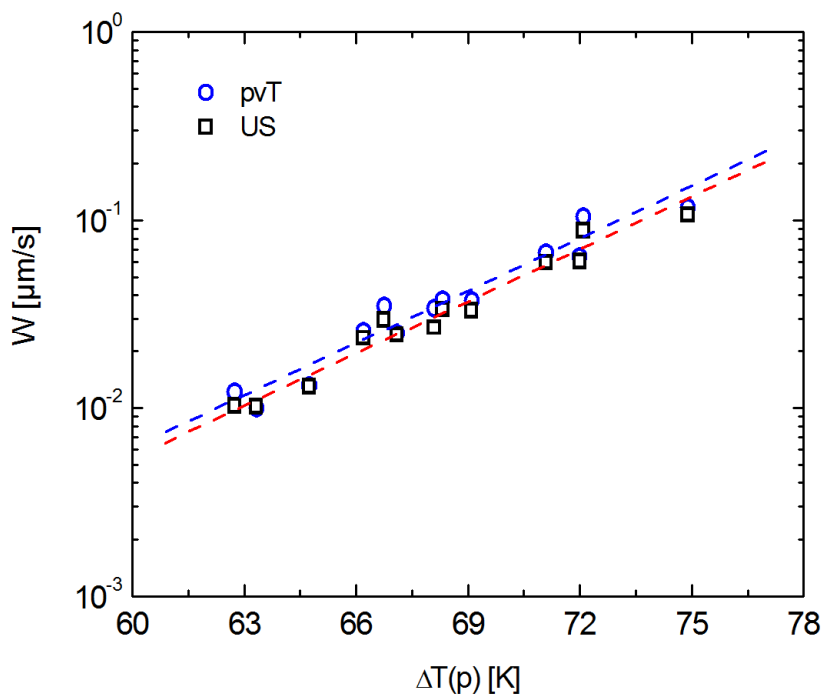


Abbildung 97: radiale Sphärolithwachstumsrate W in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$

Eine einfache Abschätzung der radialen Sphärolithwachstumsrate W , ohne den Verlauf der relativen Kristallinität mittels Avrami-Formalismus anzupassen, kann über die Übergangshalbwertszeit $t_{1/2}$ erfolgen, welche relativ einfach zu messen ist. Ausgangspunkt hierfür stellt wieder die Avrami-Gleichung dar. Nach der Definition der Übergangshalbwertszeit liegen zum Zeitpunkt $t_{1/2}$ 50% des Materials als Sphärolithe vor, d.h. $\phi_s(t_{1/2}) \stackrel{\text{def}}{=} 0,5$. Daraus folgt:

$$W \approx \sqrt[3]{\ln 2} \cdot \frac{\langle R_s^\infty \rangle}{t_{1/2}} \quad (149)$$

Die mittels Gleichung (149) abgeschätzten Sphärolithwachstumsraten W stimmen bis auf wenige Prozent mit denen, welche über die Anpassung des Sphärolithanteils ϕ_s erhalten wurden, überein.

6.4 Erweiterte Lauritzen-Hoffman Analyse

Die in Kapitel 2.3.2 vorgestellte klassische Lauritzen-Hoffman Analyse dient der Bestimmung des enthalpischen Keimbildungsfaktors K_g bei Atmosphärendruck. Weiterhin kann mittels Lauritzen-Hoffman Analyse das entsprechende Wachstumsregime ermittelt werden. Ausgangspunkt hierfür ist die Formulierung der radialen Sphärolithwachstumsrate W nach Lauritzen und Hoffman (Gleichung (44)). In der klassischen LH-Analyse wird $\ln(W) + \frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty)}$ über $\frac{1}{f \cdot T \cdot \Delta T}$ aufgetragen. Somit entspricht die Steigung des Graphen dem negativen Keimbildungsfaktor K_g . Zur Erstellung eines LH-Plots müssen temperaturabhängige Wachstumsraten W sowie Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und Vogel-Temperatur T_∞ vorliegen. Mit $U^* = 6280 \text{ J/mol}$ für PP [13].

Abbildung 98 zeigt beispielhaft einen klassischen LH-Plot. Zur Erstellung wurden die in Kapitel 6.3 ermittelten linearen Wachstumsraten sowie die in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 bestimmten Übergangstemperaturen T_m^0 und T_∞ unter Atmosphärendruck genutzt.

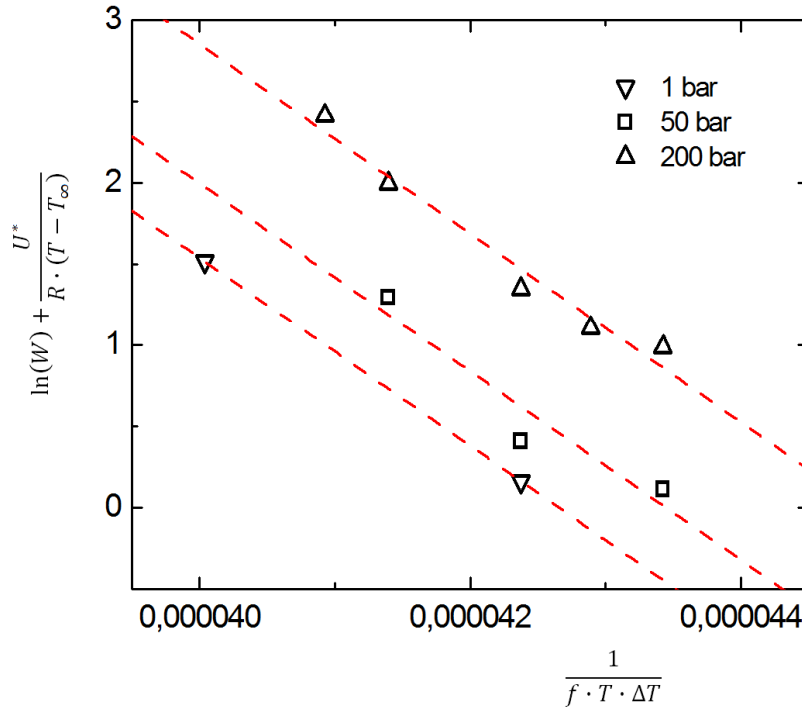


Abbildung 98: klassischer Lauritzen-Hoffman-Plot

Wie zu erwarten war, erhält man je nach Kristallisationsdruck verschiedene Geraden mit unterschiedlichen Steigungen, da der Keimbildungsfaktor K_g vom Druck abhängt.

Zur Beschreibung der radialen Sphärolithwachstumsrate $W(T, p)$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck wird die in Kapitel 2.5 hergeleitete, erweiterte Form der Wachstumsrate $W(T, p)$ genutzt. Wie bereits dargelegt, sollte hierbei der reduzierte Faktor $K_g^0 = \frac{K_g}{T_m^p}$ unabhängig vom Druck und nur durch die entsprechende Kristallmodifikation festgelegt sein. Zur Ermittlung des reduzierten Keimbildungsfaktors K_g^0 wird die erweiterte Wachstumsrate $W(T, p)$ nach Gleichung (52) umgeformt:

$$\ln(W) + \frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty^p)} = \ln(W_0) - K_g^0 \cdot \frac{T_m^p \cdot (T_m^p + T)}{T^2 \cdot (T_m^p - T)} \quad (150)$$

Durch Auftragen von $\ln(W) + \frac{U^*}{R \cdot (T - T_\infty^p)}$ über $\frac{T_m^p \cdot (T_m^p + T)}{T^2 \cdot (T_m^p - T)}$ kann so ein erweiterter Lauritzen-Hoffman-Plot erhalten werden, welcher den Druckeinfluss berücksichtigt. Abbildung 99 zeigt den erweiterten LH-Plot, wobei die in Kapitel 6.3 ermittelten linearen Wachstumsraten sowie die in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 bestimmten druckabhängigen Übergangstemperaturen T_m^p und T_∞^p zur Erstellung genutzt wurden.

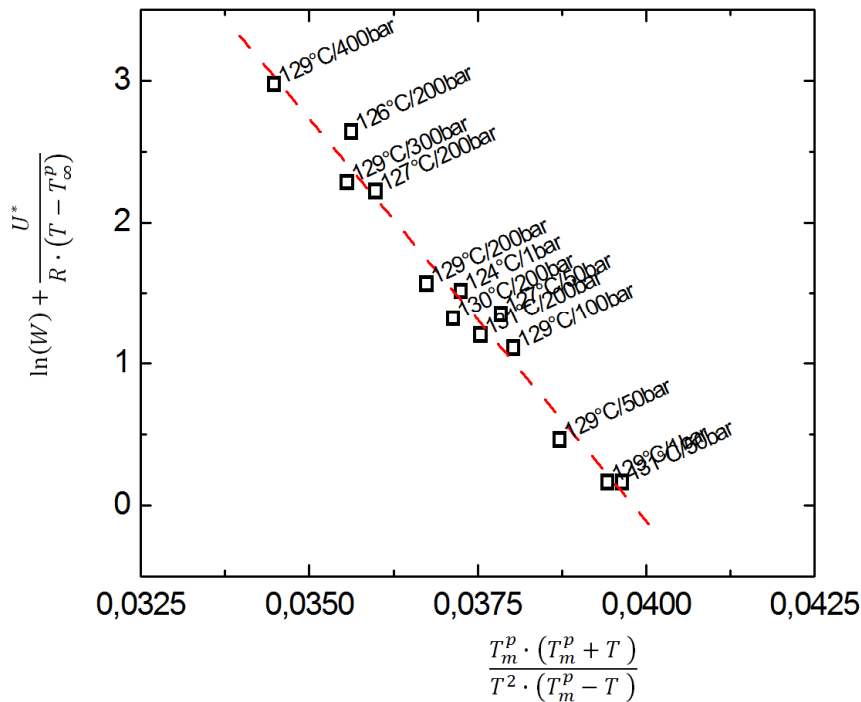


Abbildung 99: erweiterter Lauritzen-Hoffman-Plot liefert K_g^0

Wie in Abbildung 99 ersichtlich fallen bei der Auftragung der druckabhängigen Daten im erweiterten Lauritzen-Hoffman-Plot alle Punkte auf eine einzelne Gerade. Dies zeigt, dass der Einfluss des Drucks auf die Kristallisationskinetik im betrachteten Druck- und Temperaturbereich allein auf die Verschiebung der Übergangstemperaturen zurückzuführen ist und rechtfertigt somit auch einen Vergleich von Ergebnissen über die druckkorrigierte Unterkühlung $\Delta T(p)$. Weiterhin kann hierdurch die Gültigkeit der druckabhängigen Formulierung der Wachstumsrate $W(T, p)$ im betrachteten Druck- und Temperaturbereich und die Druckunabhängigkeit des reduzierten Keimbildungsfaktors K_g^0 bestätigt werden. Die lineare Abhängigkeit im erweiterten LH-Plot, zeigt überdies, dass im betrachteten Druck- und Temperaturbereich kein Wechsel des Wachstumsregimes stattfindet.

Zur weiteren Analyse werden Ordinatenabschnitt und Steigung mittels linearer Regression bestimmt, wobei der y-Achsenabschnitt dem Wert $\ln(W_0)$ und die Steigung dem Wert $-K_g^0$ entspricht. Die so erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Parameter	Wert
W_0 [$\mu\text{m/s}$]	$6,6 \cdot 10^9$
K_g^0 [K]	570

Tabelle 10: kinetische Parameter aus der erweiterten LH-Analyse

Der reduzierte Keimbildungsfaktor K_g^0 ist eine Kombination aus verschiedenen spezifischen Größen. Mit den thermodynamischen und kristallographischen Daten der γ -Modifikation ($\sigma_e = 51,7 \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ [174], $b_0 = 9,92 \text{ \AA}$ [185] und $\Delta h^0 = 144,8 \text{ J/g}$ [174]), dem ermittelten Wert von $K_g^0 = 570 \text{ K}$ und $\sigma = 10,9 \text{ mJ/m}^2$ [81] ergibt sich nach Gleichung (55) ein Wert von $j = 3,8 \sim 4$. Dies entspricht einem Kristallwachstum in Regime I oder III.

Da Regime I Wachstum nur bei sehr geringen Unterkühlungen auftritt, ist davon auszugehen, dass im betrachteten Druck- und Temperaturbereich Regime III Wachstum vorliegt. Alternativ kann bei Annahme eines entsprechenden Wachstumsregimes z.B. auch das Produkt der Oberflächenenergien $\sigma \cdot \sigma_e$ aus dem ermittelten Wert von K_g^0 bestimmt werden.

Abbildung 100 zeigt einen Vergleich zwischen den in Kapitel 6.3 durch Avrami-Anpassung ermittelten linearen Wachstumsraten und der Wachstumsraten, welche mit der um den Druckeinfluss erweiterten Formulierung nach Lauritzen und Hoffman berechnet wurden (Gleichung (52)). Zur Berechnung wurden die in der erweiterten LH-Analyse ermittelten Werte von $W_0 = 6,6 \cdot 10^9 \mu\text{m/s}$ und $K_g^0 = 570 \text{ K}$ sowie die in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 bestimmten druckabhängigen Übergangstemperaturen T_m^p und T_∞^p genutzt.

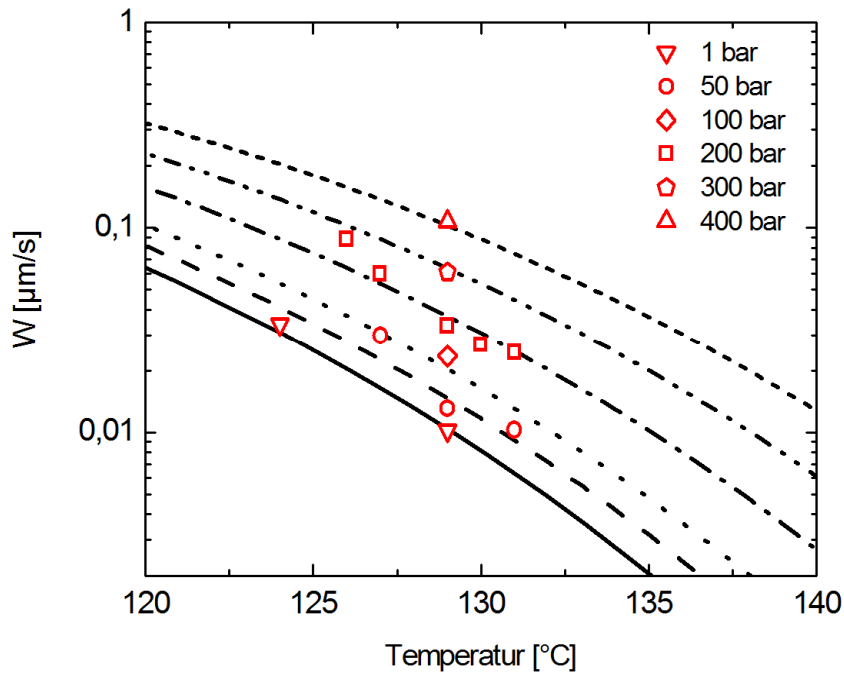


Abbildung 100: Vergleich der Wachstumsraten $W(T, p)$ nach Avrami mit LH-Fit

Abbildung 101 zeigt die Simulation der druckabhängigen radialen Sphärolithwachstumsrate $W(T, p)$ für den gesamten Temperaturbereich der Kristallisation.

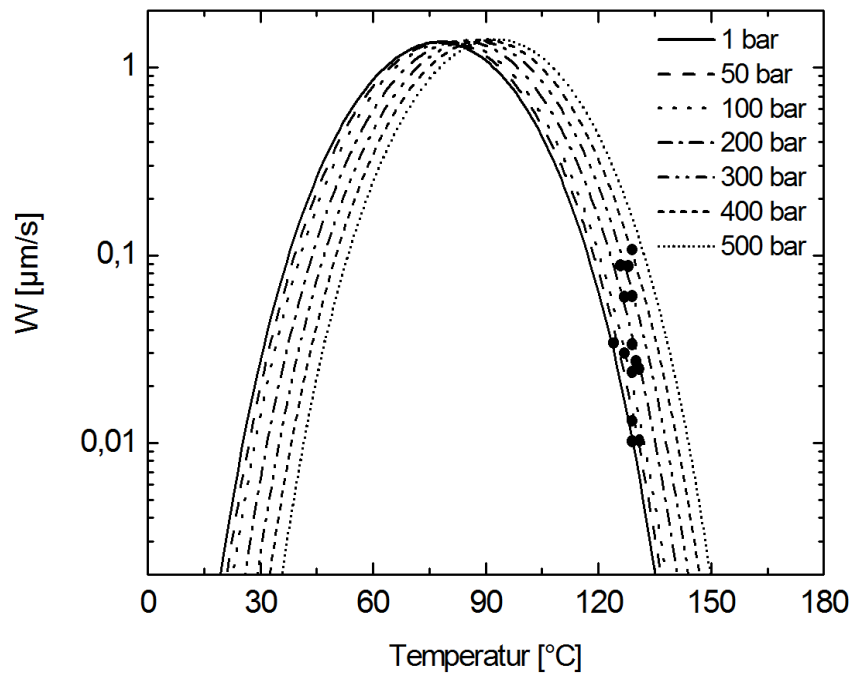


Abbildung 101: Simulierte Wachstumsraten $W(T, p)$ nach LH

7 Analyse des Ultraschalldämpfungsverhaltens

Im Folgenden soll die im Drucksprungexperiment gemessene Ultraschalldämpfung bei der isothermen Kristallisation unter Druck analysiert werden. Hierzu wird zunächst das Dämpfungsverhalten im teilkristallinen Festkörper, also nach Abschluss der Kristallisation, betrachtet und durch die, in Kapitel 2.6.2 erläuterten Dämpfungsbeiträge angepasst. Anschließend wird die Zeitentwicklung der Ultraschalldämpfung während der isothermen Kristallisation unter Druck diskutiert.

7.1 Ultraschalldämpfung im teilkristallinen Festkörper

Wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben, kann die Ultraschalldämpfung im teilkristallinen Polymerfestkörper als Superposition von verschiedenen Dämpfungsbeiträgen dargestellt werden. Bei der Auswertung der Ultraschallspektren wurden die Schallamplituden zu Beginn des Experiments (direkt nach dem Drucksprung) als Referenzspektrum genutzt, somit sind alle hier gezeigten Messwerte Exzessdämpfungen, welche bereits um die intrinsischen Beiträge α_{int}^a der amorphen Schmelze bereinigt sind. Dementsprechend lässt sich der gemessene Exzessdämpfungskoeffizient im teilkristallinen Festkörper α_{ex} folgendermaßen formulieren:

$$\alpha_{ex} = \alpha_{int}^k + \alpha_{st}^S + \alpha_{st}^L + \alpha_{th}^S + \alpha_{th}^L, \quad (151)$$

mit α_{int}^k den intrinsischen Verlusten der kristallinen Phase, α_{st}^S und α_{st}^L den Streubeiträgen an Sphärolithen und Lamellen sowie α_{th}^S und α_{th}^L den thermoelastischen Dämpfungsbeiträgen. Wie bereits gezeigt wurde, dominiert ausserhalb eines Relaxationsbereiches die Schallstreuung α_{st}^S an den Korngrenzen der Sphärolithe die Gesamtdämpfung.

Abbildung 102 zeigt den gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten im teilkristallinen Festkörper nach Abschluss der Kristallisation in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$ bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$.

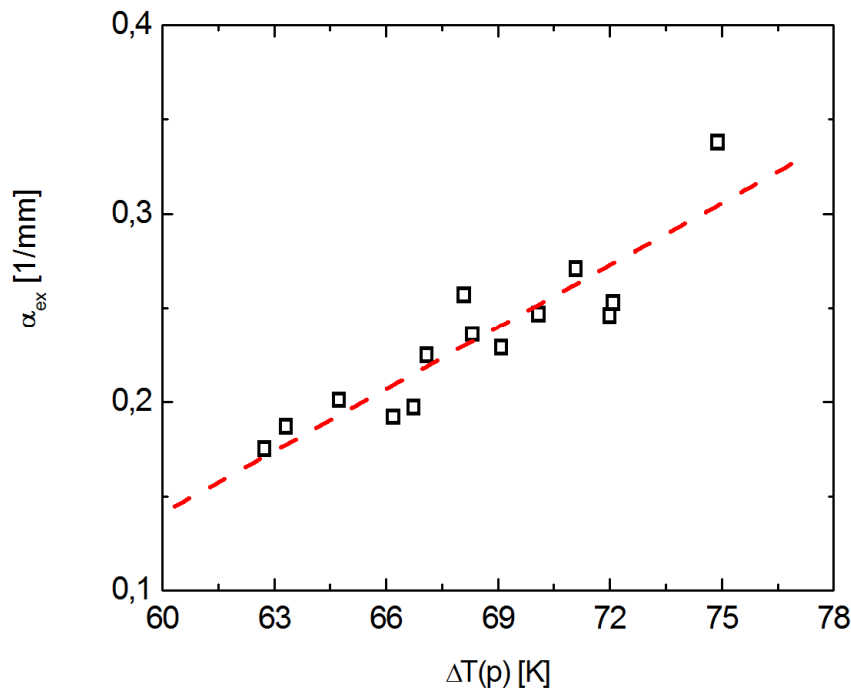


Abbildung 102: Ultraschallexzessdämpfungskoeffizient α_{ex} bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$ im teilkristallinen Festkörper nach Abschluss der Kristallisation

Wie aus der Abbildung hervorgeht, nimmt die Dämpfung mit zunehmender druckkorrigierter Unterkühlung zu. Dieses Verhalten ist zunächst nicht einfach zu verstehen, da die Sphärolithradien mit zunehmender Unterkühlung abnehmen (siehe Kapitel 4.3.5) und somit auch der wichtigste Dämpfungsbeitrag aufgrund von Schallstreuung an den Korngrenzen der Sphärolithe abnehmen sollte. Zur Berechnung der einzelnen Dämpfungsbeiträge muss eine Vielzahl an Parametern bekannt sein, welche zum Teil direkt während des Drucksprungexperiments oder aus gesonderten Messungen erhalten werden können. Sind benötigte Größen nicht experimentell zugänglich, müssen diese abgeschätzt oder aus der Literatur entnommen werden. Tabelle 11 listet die einzelnen Größen auf, welche in die Berechnung der jeweiligen Dämpfungsbeiträge (vgl. Kapitel 2.6.2) einfließen.

Parameter	Wert	Größe	Bemerkung
c_0 [mm/μs]		Schallgeschwindigkeit der Schmelze	Messung (pvT-US)
c_S [mm/μs]		Schallgeschwindigkeit des Sphäroliths	Abschätzung
c_L [mm/μs]	2,85	Schallgeschwindigkeit der Lamelle	Abschätzung
ρ_0 [g/cm ³]		Dichte der Schmelze	Messung (pvT-US)
ρ_S [g/cm ³]		Dichte der Sphärolithe	Abschätzung
ρ_L [g/cm ³]	0,938	Dichte der Lamellen	Literatur [185]
$c_{p,S}$ [$\frac{J}{kg \cdot K}$]	2,3	spez. Wärmekapazität des Sphäroliths	Messung (DSC)
$c_{v,S}$ [$\frac{J}{kg \cdot K}$]		spez. Wärmekapazität des Sphäroliths	Abschätzung
$c_{p,L}$ [$\frac{J}{kg \cdot K}$]	0,64	spez. Wärmekapazität der Lamelle	Literatur [121]
Λ_S [$\frac{J}{m \cdot s \cdot K}$]	0,21	Wärmeleitfähigkeit des Sphäroliths	Literatur [121]
Λ_L [$\frac{J}{m \cdot s \cdot K}$]	0,45	Wärmeleitfähigkeit der Lamelle	Literatur [121]
K_S [GPa]		Kompressionsmodul des Sphäroliths	Abschätzung
K_L [GPa]	5,6	Kompressionsmodul der Lamelle	Abschätzung
K_0 [GPa]		Kompressionsmodul der Schmelze	Messung (pvT-US)
\hat{L}	0,5	Strukturfaktor	Abschätzung
$\langle R_S^\infty \rangle$ [μm]		mittlerer Sphärolithradius	Messung (POLMI)
L_k [nm]		Lamellendicke	Messung (DSC)
ϕ_S	1	Sphärolitfüllgrad	Messung (pvT-US)
X_{Abs}	0,7	Kristallisationsgrad	Messung (WAXS/DSC)
γ	0,96	Grüneisen-Parameter	Literatur [120]
T [K]	T_K	Temperatur	Messung (pvT-US)

Tabelle 11: physikalische Größen zur Berechnung der einzelnen Beiträge zur Schalldämpfung

Folgende Abschätzungen und Annahmen werden zur Berechnung der Beiträge getroffen:

- Die longitudinale Schallgeschwindigkeit c_0 und die Dichte ρ_0 der Schmelze werden direkt im Drucksprungexperiment ermittelt. Sie entsprechen den gemessenen Werten zu Beginn des Experiments (direkt nach dem Drucksprung).
- Die Dichte der Lamellen ρ_L wird als konstant angenommen und der Kristalldichte der γ -Modifikation gleichgesetzt $\rho_L = \rho_\gamma$.
- Da nach Abschluss der Kristallisation das gesamte Volumen mit Sphärolithen ausgefüllt ist, entspricht die Dichte ρ^∞ dieses Zustandes in guter Näherung der Dichte einzelner Sphärolithe ρ_S . In gleicher Weise ergibt sich die Schallgeschwindigkeit der Sphärolithe $c_S = c^\infty$.
- Die longitudinale Schallgeschwindigkeit der Lamellen c_L wird durch die Auftragung der Schallgeschwindigkeit über den gemessenen Kristallisationsgrad X_{Abs} und eine Extrapolation gegen $X_{Abs} = 1$ erhalten. Dies liefert eine longitudinale Schallgeschwindigkeit der Lamellen von $c_L \sim 2,85 \text{ mm}/\mu\text{s}$.
- Der gemessene Longitudinalmodul L ist eine Kombination von Scher- und Kompressionsmodul ($L = \frac{4}{3}G + K$). Zu Beginn des Experiments liegt das Polymer als zähflüssige Schmelze vor. In diesem Fall ist der Schermodul vernachlässigbar klein. Somit ist der Kompressionsmodul K_0 der Schmelze nahezu gleich dessen Longitudinalmodul bzw. dem Modul zu Beginn des Experiments L^0 ($K_0 \approx L^0$).
- Der Kompressionsmodul der Sphärolithe K_S kann nicht direkt gemessen und muss abgeschätzt werden. Hierzu wird Gleichung (143) umgeformt. Daraus folgt: $G \sim \frac{2 \cdot \nu - 1}{2 \cdot \nu - 2} \cdot L$. Mit einer Poissonzahl ν zwischen 0,3 und 0,4 ergibt sich $G \sim \frac{1}{5}L$. Unter der Annahme, dass der gemessene Longitudinalmodul L^∞ nach Abschluss der Kristallisation ungefähr dem Modul einzelner Sphärolithe entspricht, folgt: $K_S \sim \frac{11}{15} \cdot L^\infty$. Diese sehr großzügige Abschätzung sollte hinreichend sein, da der Streubeitrag an Sphärolithen im Wesentlichen durch den Sphärolithradius $\langle R_S^\infty \rangle$ bestimmt ist.

- Der Kompressionsmodul K_L der Lamellen wird analog zu den Sphärolithen abgeschätzt: $K_L \sim \frac{11}{15} \cdot \rho_L \cdot c_L^2$. Der nach dieser Methode bestimmte Longitudinalmodul der Lamellen, weist bei Temperaturen um 130 °C einen Wert von $L_L = 7,6 \text{ GPa}$ auf. Dieser Wert liegt in der Größenordnung des Longitudinalmoduls der Kristalllamellen von Polyethylen bei Raumtemperatur ($L_L = 8 \text{ GPa}$ [119]). Dementsprechend liefert die Abschätzung des Kompressionsmoduls der Lamellen einen Wert von $K_L \sim 5,6 \text{ GPa}$.
- Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_{p,S}$ wurde mittels DSC gemessen (siehe Kapitel 4.3.1) und wird im betrachteten Druck- und Temperaturbereich als konstant mit $c_p = 2,3 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$ angesetzt.
- Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V kann mittels Nernst-Lindemann-Relation [218] bestimmt werden:

$$c_p - c_V = 3 \cdot R \cdot A_0 \cdot c_p \cdot \frac{T}{T_m^0}, \quad (152)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ und der nahezu universellen Konstante $A_0 = 3,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{K} \cdot \text{mol}}{\text{J}}$.

- Wird eine Volumenfüllung an Sphärolithen von 100% angenommen, erweist sich die Bestimmung des Strukturfaktors \hat{L} als problematisch, da dann keine granulare Strukturierung im eigentlichen Sinne vorliegt. Im Falle von lamellaren Strukturen fanden Adachi et. al. [119] für teilkristallines Polyethylen mit vergleichbarer Morphologie folgenden Zusammenhang von Strukturparameter und absoluter Kristallinität:

$$\hat{L} = 0,41 - 0,35 \cdot X_{Abs} \quad (153)$$

Für eine obere Abschätzung der thermischen Verluste durch die sphärolithische Überstruktur wird im Folgenden mit einem Strukturfaktor von $\hat{L} = 0,5$ gerechnet.

- Grüneisen-Parameter, Wärmekapazität sowie Wärmeleitfähigkeit von Sphärolith und Lamelle werden im betrachteten Druck- und Temperaturbereich als konstant angesetzt.

Abbildung 103 zeigt die zur Berechnung der Streubeiträge an Sphärolithen nötigen Größen, welche nach der oben beschriebenen Methodik bestimmt wurden, in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$ bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$.

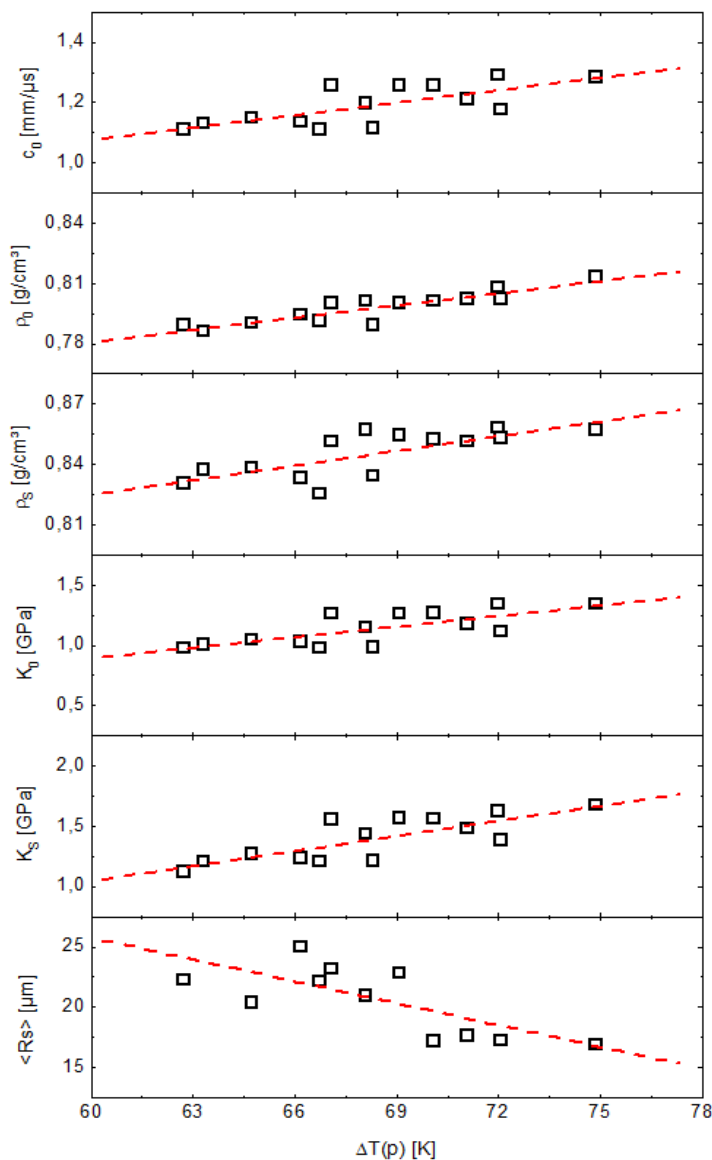


Abbildung 103: Zur Berechnung der Streubeiträge an Sphärolithen benötigte Größen in Abhängigkeit der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$ bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$

Abbildung 104 zeigt die berechneten Beiträge zur Ultraschalldämpfung sowie die Summe im teilkristallinen Festkörper nach Abschluss der isothermen Kristallisation in der pvT-Messzelle.

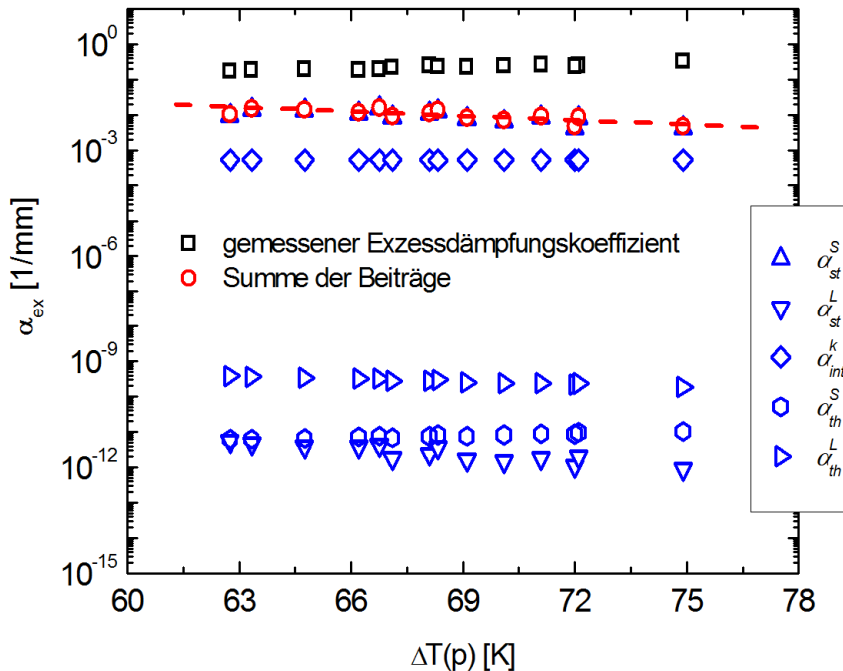


Abbildung 104: Summe der berechneten Dämpfungsbeiträge im Vergleich zur gemessenen Exzessdämpfung α_{ex} bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$

Die in Abbildung 104 ersichtliche Diskrepanz zwischen gemessener und berechneter Ultraschalldämpfung beträgt mehr als eine Größenordnung. Dies weist auf einen nicht zu vernachlässigenden weiteren Dämpfungsbeitrag hin. Im Rahmen des 3-Phasen-Stapelmodells wird eine steif amorphe Phase erwartet, welche, aufgrund von Relaxationsprozessen, zusätzliche intrinsische Beiträge α_{int}^m zur Ultraschalldämpfung liefern könnte. Die Existenz eines steif amorphen Phasenanteils konnte bereits in den dynamisch-mechanischen Messungen bestätigt werden. Zur weiteren Analyse werden deshalb die frequenzabhängigen Dämpfungen, welche mittels Fouriertransformation erhalten wurden, betrachtet. Abbildung 105 zeigt beispielhaft die Frequenzabhängigkeit der Exzessdämpfung entlang der Wellenlänge im teilkristallinen Festkörper am Ende der isothermen Kristallisation bei $T = 129 \text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Druck von $p = 200 \text{ bar}$ ($\Delta T(p) = 69,1 \text{ K}$).

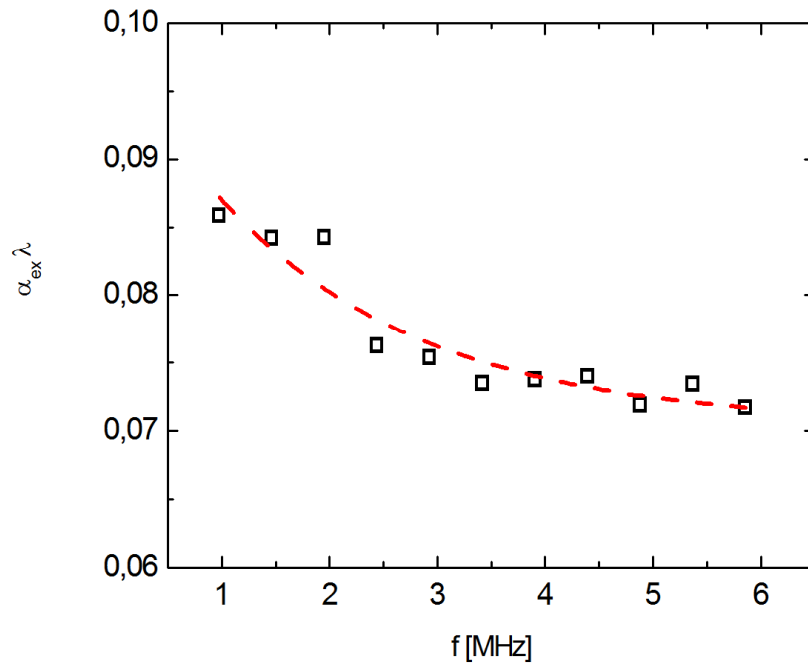


Abbildung 105: Frequenzabhängigkeit des Exzessdämpfungskoeffizienten entlang der Wellenlänge im teilkristallinen Festkörper nach Abschluss der isothermen Kristallisation bei $T = 129\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter einem Druck von $p = 200\text{ bar}$

Die einzelnen frequenzabhängigen Beiträge zur Ultraschalldämpfung sind in Abbildung 106 dargestellt.

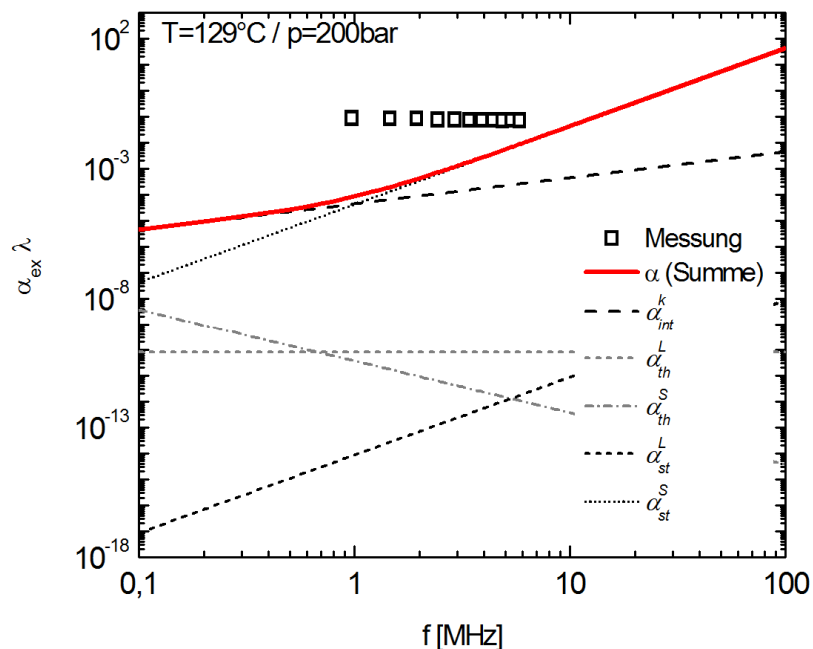


Abbildung 106: Einzelne Beiträge zur Exzessdämpfung entlang der Wellenlänge im teilkristallinen Festkörper nach Abschluss der isothermen Kristallisation bei $T = 129\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter einem Druck von $p = 200\text{ bar}$

Wie aus Abbildung 106 zu schließen ist, sollten intrinsische Verluste der steif amorphen Phase Beiträge bei Frequenzen im niedrigen Megahertz-Bereich liefern. Analog zur intrinsischen Dämpfung der amorphen Schmelze, können Relaxationsbeiträge der steif amorphen Anteile mit dem in Kapitel 2.6.2 angegebenen Ansatz kalkuliert werden. Zur Berechnung dieses Beitrages müssen die Relaxationsamplitude A_{rel} , die Havriliak-Negami-Parameter α und γ sowie die Relaxationszeit τ bekannt sein. In Kapitel 4.3.6 wurde das thermo-mechanische Relaxationsverhalten des Polymerfestkörpers untersucht. Hierbei wurden die Relaxationszeiten von α und α_c -Relaxation durch Anpassung der Messdaten mittels Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung ermittelt. Um die Druckabhängigkeit dieser Relaxationsprozesse zu beschreiben, kann eine druckabhängige Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung angesetzt werden:

$$\tau(p) = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{C}{T - T_\infty^p}\right) \quad (154)$$

Bei einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$ und einem Druck von $p = 200\text{ bar}$ kann hieraus für den α -Prozess eine Relaxationszeit von $\tau_\alpha(T = 129^\circ\text{C}, p = 200\text{ bar}) = 6,7 \cdot 10^{-10}\text{ s}$ und somit eine Relaxationsfrequenz von $f_{max,\alpha} = (2\pi \cdot \tau_\alpha)^{-1} = 236\text{ MHz}$ abgeschätzt werden. Wird für den α_c -Prozess dieselbe Druckabhängigkeit wie beim α -Prozess zugrunde gelegt, ergibt dies eine Relaxationszeit von $\tau_{\alpha_c}(T = 129^\circ\text{C}, p = 200\text{ bar}) = 3,5 \cdot 10^{-8}\text{ s}$ bzw. eine Relaxationsfrequenz von $f_{max,\alpha_c} = 4,6\text{ MHz}$. Somit sind im betrachteten Frequenzbereich ($1\text{ MHz} - 6\text{ MHz}$) Beiträge der α_c -Relaxation zu erwarten, welche als intrinsische Beiträge des steif amorphen Anteils gewertet werden können.

Die Havriliak-Negami-Parameter können durch eine Anpassung der temperaturabhängigen Exzessdämpfung mittels druckabhängiger Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung und Havriliak-Negami-Funktion abgeschätzt werden. Abbildung 107 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ultraschalldämpfung bei einer Frequenz von $f = 3,9\text{ MHz}$ im Bereich der α -Relaxation. Der Fit liefert die HN-Parameter mit $\alpha = 0,45$ und $\gamma = 1$. Bei den dynamisch-mechanischen Messungen zeigte sich, dass die α_c -Relaxation eine größere Breite als die α -Relaxation aufweist. Somit ist davon auszugehen, dass zur Beschreibung des α_c -Prozesses ein deutlich kleinerer Wert des HN-Parameters α zu wählen ist.

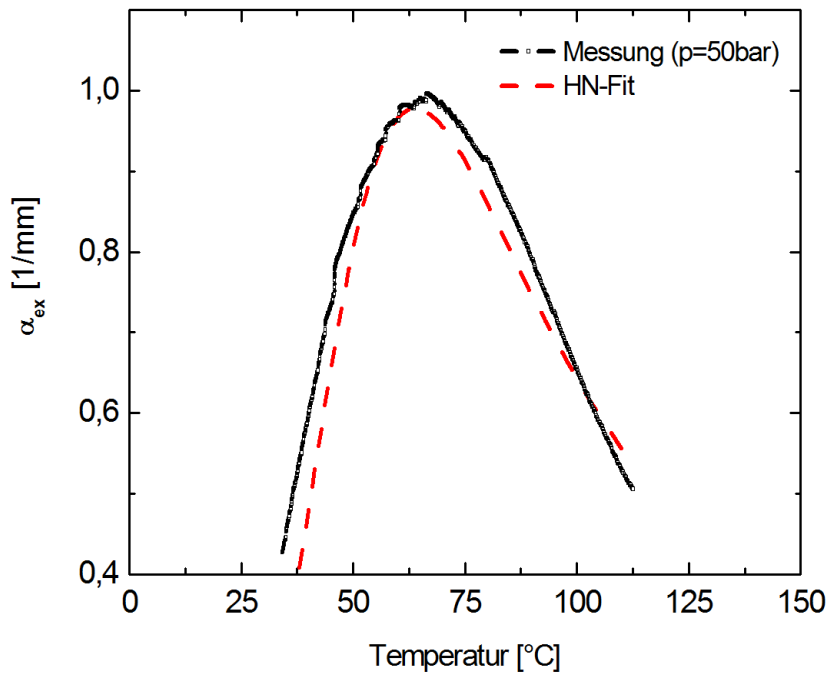


Abbildung 107: Temperaturabhängigkeit der Ultraschalldämpfung bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$ im Bereich der α -Relaxation

Abbildung 108 zeigt die Summe der einzelnen frequenzabhängigen Dämpfungsbeiträge im Polymerfestkörper nach Abschluss der isothermen Kristallisation bei $T = 129 \text{ °C}$ unter einem Druck von $p = 200 \text{ bar}$. Hierbei finden intrinsische Verluste der steif amorphen Phase Berücksichtigung. Der Relaxationsbeitrag der steif amorphen Domänen wurde mit den HN-Parametern $\alpha = 0,2$ und $\gamma = 1$ berechnet, wobei die entsprechende Relaxationszeit mittels Gleichung (154) bestimmt wurde. Die Relaxationsamplitude A_{rel} wurde so gewählt, dass bestmögliche Anpassung gegeben ist.

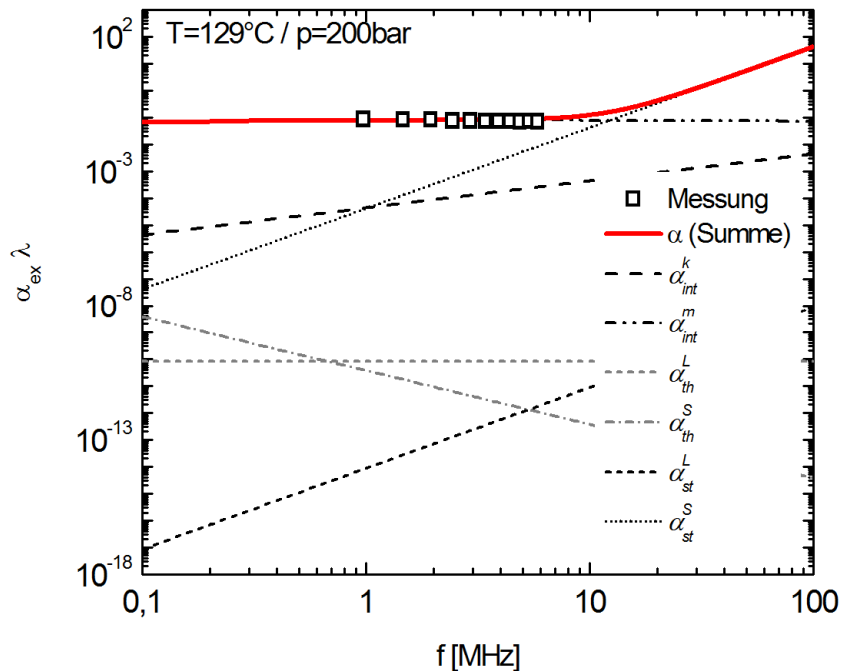


Abbildung 108: Frequenzabhängigkeit der Ultraschallexzessdämpfung im teilkristallinen Festkörper nach Abschluss der Kristallisation bei einer Temperatur von $T = 129\text{ °C}$ unter einem Druck von $p = 200\text{ bar}$

Wie aus der Abbildung hervorgeht, kann das gemessene Exzessdämpfungsspektrum durch die Berücksichtigung des intrinsischen Dämpfungsbeitrags der steif amorphen Phase α_{int}^m angepasst werden. Dies zeigt sich auch bei der Anpassung weiterer Dämpfungsspektren.

Es ist jedoch zu bemerken, dass es sich aufgrund der Vielzahl der Dämpfungsbeiträge und der beschränkten Gültigkeit der theoretischen Annahmen sowie bedingt durch die Unsicherheit der Parameter nur um eine qualitative Bestätigung der angenommenen Dämpfungsbeiträge handelt. Belastbar scheint nur die Beobachtung, dass im betrachteten Temperatur-, Druck- und Frequenzbereich vermutlich Streubeiträge an den Sphärolithen sowie Relaxationsbeiträge die Gesamtdämpfung dominieren.

7.2 Ultraschalldämpfung während der Kristallisation

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, ist die gemessene Ultraschallexzessdämpfung im teilkristallinen Polymerfestkörper nach Abschluss der isothermen Kristallisation unter Druck im Wesentlichen durch die Streubeiträge der Sphärolithe bzw. der teilkristallinen Überstruktur α_{st}^S sowie vermutlich durch intrinsische Beiträge der steif amorphen Phase α_{int}^m , welche von der α_c -Relaxation herrühren, bestimmt. Alle weiteren Beiträge im teilkristallinen Zustand sind im Bereich der Messfrequenz (1 MHz – 6 MHz) weitestgehend zu vernachlässigen.

Zu Beginn des isothermen Kristallisationsexperiments befindet sich das System im Zustand einer polymeren Schmelze. Wie bereits erläutert, ist hier der gemessene Ultraschallexzessdämpfungskoeffizient α_{ex} sehr klein. Durch Bildung von Sphärolithen, welche mit fortschreitender Zeit linear wachsen, treten zusätzliche Dämpfungsbeiträge gegenüber der amorphen Schmelze auf, woraufhin der Ultraschallexzessdämpfungskoeffizient stetig zunimmt.

Die im Polymerfestkörper ($X_{Abs} \sim 0,7$) berechneten Streubeiträge der Lamellen α_{st}^L und α_{st}^{PP} weisen im Rahmen der verwendeten Theorien ihren maximal erreichbaren Wert im teilkristallinen Festkörper auf und werden somit während der Kristallisation ($0 \leq X_{Abs} \leq 0,7$) geringere Werte als im teilkristallinen Festkörper annehmen. Da die Streubeiträge der Lamellen bereits im teilkristallinen Polymerfestkörper weitestgehend zu vernachlässigen sind, werden diese auch während des Kristallisationsvorgangs nicht signifikant zur Gesamtdämpfung beitragen.

Die Lamellendicke L_K durchläuft zu keinem Zeitpunkt der Kristallisation die kritische Domänengröße von rund $a \sim 100 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$ (siehe Kapitel 2.6.2) und liefert somit keine thermischen Relaxationsfrequenzen $f_{0,Lamelle}$ im Bereich der Messfrequenz. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass der berechnete thermoelastische Dämpfungsbeitrag der Lamellen α_{th}^L ebenso im Polymerfestkörper den maximal erreichbaren Wert darstellt und dieser während des gesamten Kristallisationsvorgangs vernachlässigt werden kann.

Der thermoelastische Dämpfungsbeitrag der Sphärolithe α_{th}^S ist im teilkristallinen Polymerfestkörper gut zwei Größenordnungen geringer als der der Lamellen, jedoch durchläuft der Sphärolithradius $\langle R_s(t) \rangle$ bei der Kristallisation die kritische Domänengröße für diesen Dämpfungsbeitrag von rund $a \sim 100 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$. Daher ist ein Maximum dieses Dämpfungsbeitrags während des Kristallisationsvorgangs zu erwarten. Allerdings kann angenommen werden, dass auch dieser Beitrag keinen wesentlichen Beitrag zum gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} liefert. Hierzu müsste das Maximum im thermoelastischen Dämpfungsbeitrag der Sphärolithe α_{th}^S bei einem Radius von $\langle R_s(t) \rangle \sim 200 \text{ nm}$ einen Wert aufweisen, welcher um mehr als zehn Größenordnungen über dem Wert im Polymerfestkörper liegt. Dies kann ausgeschlossen werden.

Auch der Streubeitrag der Sphärolithe α_{st}^S weist im Rahmen der verwendeten Theorie seinen maximalen Wert im teilkristallinen Festkörper auf, da hier $\langle R_s(t) \rangle$ am größten ist. Ebenso ist im Bereich der Messfrequenz die Streuung an den Korngrenzen der Sphärolithe im Polymerfestkörper gegenüber dem gefundenen Relaxationsbeitrag α_{rel} unbedeutend.

Somit liegt der Schluss nahe, dass die zeitliche Entwicklung des gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten $\alpha_{ex}(t)$ während der Kristallisation im Wesentlichen aus der Zeitentwicklung des Relaxationsbeitrags der steif amorphen Domänen $\alpha_{int}^m(t)$ folgt ($\alpha_{ex}(t) \sim \alpha_{int}^m(t)$) und somit bei zunehmendem steif amorphem Phasenanteil ϕ_{RAF} ansteigt ($\alpha_{int}^m \propto \phi_{RAF}$). Die steif amorphe Fraktion befindet sich im Übergangsbereich von Kristalllamelle zum amorphen Bulkmaterial und nimmt mit wachsender Kristallinität $X_{Abs}(t)$ zu ($\phi_{RAF}(t) \propto X_{Abs}(t) \propto \phi_S(t)$). Dieser Schluss erlaubt die Abschätzung der zeitlichen Entwicklung des gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten $\alpha_{ex}(t)$ während der isothermen Kristallisation:

$$\alpha_{ex}(t) \sim \alpha_{int}^m(t) \sim \alpha_{ex}^\infty \cdot \phi_S(t), \quad (155)$$

mit dem Wert des gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten α_{ex}^∞ nach Abschluss der Kristallisation im teilkristallinen Polymerfestkörper.

Abbildung 109 zeigt beispielhaft die Entwicklung des gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten $\alpha_{ex}(t)$ während der isothermen Kristallisation unter Druck bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$ und einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$. Zusätzlich zu den Messwerten ist in der Abbildung eine Abschätzung der Exzessdämpfungskoeffizienten nach Gleichung (155) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme des gemessenen Dämpfungskoeffizienten mit fortschreitender Kristallisation. Nach Abschluss der Kristallisation, d.h. bei großen Zeiten, strebt der Wert des Dämpfungskoeffizienten gegen den konstanten Wert im teilkristallinen Polymerfestkörper. Weiterhin zeigt sich, dass im Rahmen der Messfehler und der Modellannahmen die gemessene zeitliche Entwicklung des Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten $\alpha_{ex}(t)$ relativ gut mittels Gleichung (155) angepasst werden kann.

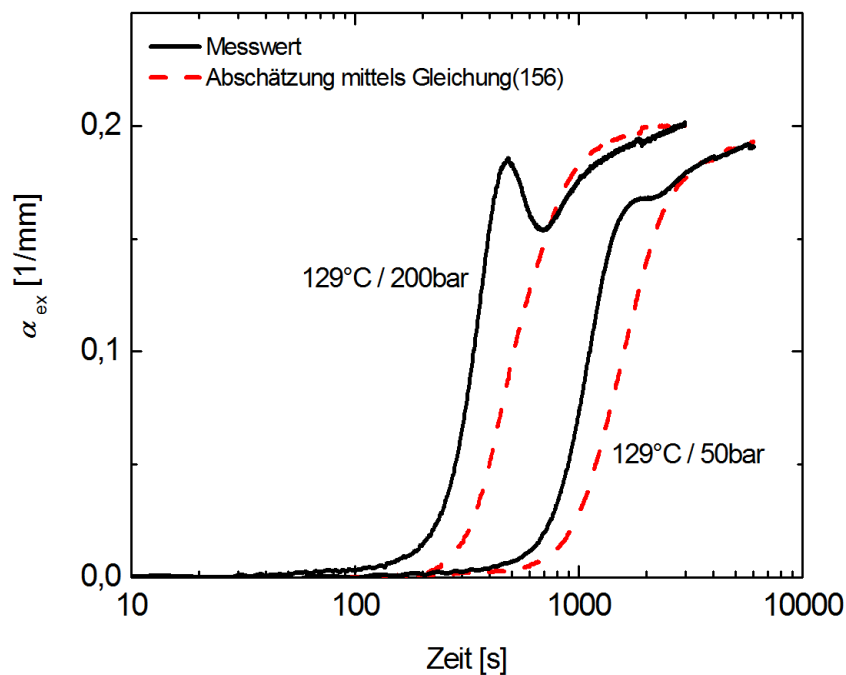


Abbildung 109: Entwicklung des gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} während der isothermen Kristallisation unter Druck bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$ und einer Temperatur von $T = 129^\circ\text{C}$

Wie in Abbildung 109 ersichtlich, zeigt sich während der Kristallisation ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Maximum im gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} , welches nicht mit den einfachen Annahmen von Gleichung (155) erklärt werden kann. Abbildung 110 zeigt den gemessenen Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} über dem in Kapitel 6.2 bestimmten Sphärolithvolumenfüllgrad $\phi_S(t)$ bei der isothermen Kristallisation unter Druck bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$ und einer Temperatur von $T = 129 \text{ }^\circ\text{C}$.

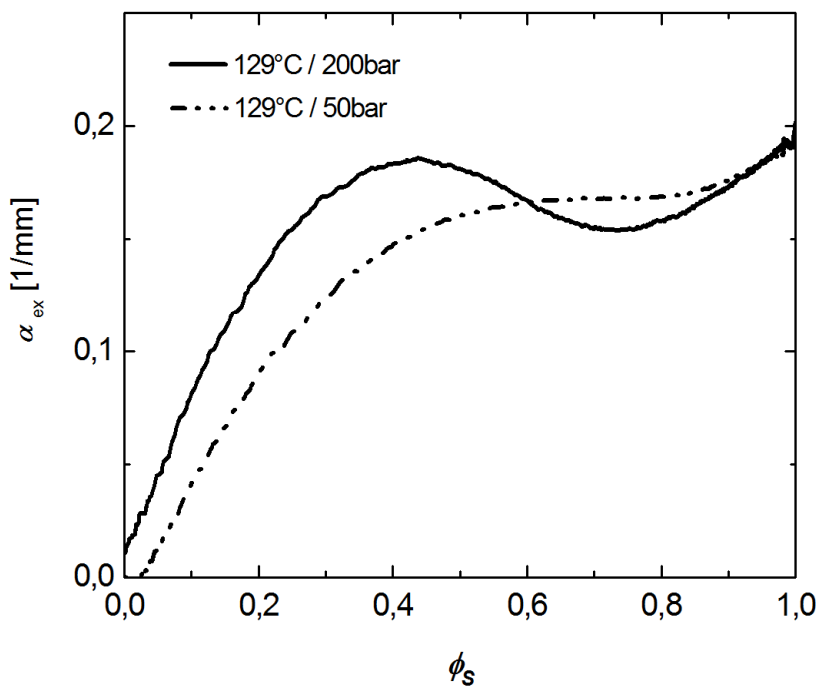


Abbildung 110: Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} in Abhängigkeit des Sphärolithvolumenfüllgrades $\phi_S(t)$ bei der isothermen Kristallisation unter Druck bei einer Frequenz von $f = 3,9 \text{ MHz}$ und einer Temperatur von $T = 129 \text{ }^\circ\text{C}$

Wie Abbildung 110 zeigt, ist das beobachtete Maximum im Ultraschallexzessdämpfungskoeffizienten bei einer Sphärolithfüllung von rund 40%-60% zu finden. Dies ist vermutlich auf die stattfindende Phaseninversion zurückzuführen, da hier der akustische Kontrast maximal wird. Bei der Inversion wechseln kontinuierliche Phase (Schmelze) und disperse Phase (Sphärolithe) ihre Rollen. Im Bereich vor der Phaseninversion liegen isolierte Sphärolithe vor. Mit zunehmender Sphärolithfüllung wächst der akustische Kontrast, worauf die Ultraschalldämpfung aufgrund Schallstreuung stetig zunimmt. Ab einem bestimmten

Sphärolithfüllgrad perkolieren die wachsenden Sphärolithe und bilden somit ein kontinuierliches Netzwerk. Ab diesem Zeitpunkt stellen die teilkristallinen Sphärolithe die kontinuierliche Phase und die amorphe Schmelze die disperse Phase dar. Mit fortschreitendem Sphärolithwachstum nimmt der akustische Kontrast wieder ab, was eine Abnahme der Ultraschalldämpfung aufgrund Schallstreuung zu Folge hat.

Bei voranschreitendem Sphärolithwachstum vollzieht das System einen Übergang von einer verdünnten Suspension zu einem stark wechselwirkenden Partikelkollektiv. Bei diesem Übergang vollziehen sich sehr komplexe Veränderungen, wie etwa Variationen der akustischen Parameter, Perkulationsphänomene, Jamming u.a., sodass hierfür gegenwärtig keine geschlossene Beschreibung gegeben werden kann. Hierbei treten zusätzliche nicht-lineare Effekte auf, welche auf die gegenseitige Beeinflussung der suspendierten Sphärolithe, z.B. durch die sich um die einzelnen Partikel befindlichen hydrodynamischen und Temperaturfelder, zurückzuführen sind. Die gegenseitige Beeinflussung der Partikel ist schematisch in Abbildung 111 dargestellt.

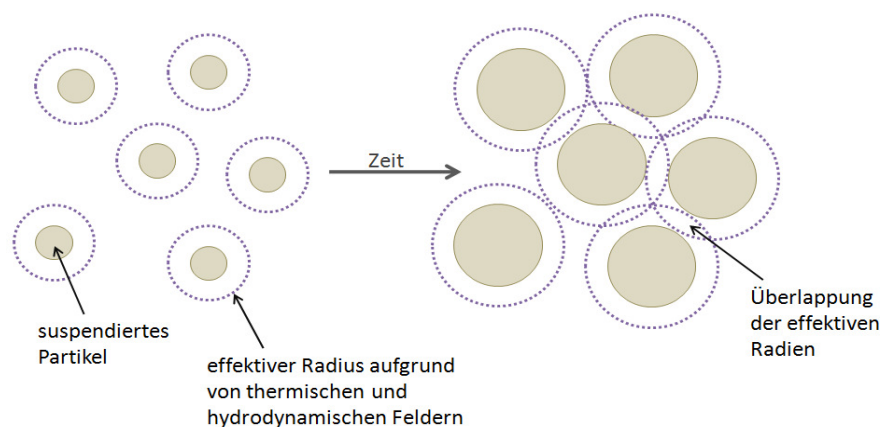


Abbildung 111: Überlappung der thermischen und hydrodynamischen Felder bei fortschreitender Kristallisation

Anschaulich kann der Übergang wie folgt beschrieben werden. Bei niedrigen Partikelkonzentrationen bzw. kleinen Sphärolithradien beeinflussen sich die hydrodynamischen und thermischen Felder benachbarter Partikel nicht gegenseitig. Hier liegt eine verdünnte Suspension vor. Mit fortschreitender Zeit wachsen die Sphärolithradien linear an, woraufhin der Sphärolithvolumenfüllgrad ϕ_s stetig ansteigt. Bei einem kritischen Volumenfüllgrad liegt eine hochkonzentrierte Suspension vor. Hier überlappen sich

schließlich die effektiven Wechselwirkungsradien aufgrund von thermischen und hydrodynamischen Feldern. Ab diesem Zeitpunkt muss von der gegenseitigen Beeinflussung des Wärmeaustausches sowie von einem Impulsübertrag benachbarter Partikel ausgegangen werden, wodurch kollektive Partikeloszillationen angeregt werden. Dies führt zu nicht-linearen Dämpfungseffekten, welche im Rahmen der genutzten Theorien nicht beschrieben werden können. Nach Abschluss der Kristallisation ist das gesamte Volumen mit teilkristallinen, polyedrischen Überstrukturen ausgefüllt ($\phi_s = 1$). Hier liegt der Grenzfall eines teilkristallinen Festkörpers vor, wobei kollektive Partikeloszillationen sowie weitere Effekte, wie Perkulationsphänomene nicht mehr auftreten. Im betrachteten Frequenzbereich werden keine nicht-linearen Dämpfungseffekte im teilkristallinen Polymerfestkörper beobachtet.

8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war das Studium des Kristallisationsvorganges in Polymeren. Hierzu wurden zeitaufgelöste Kristallisationsexperimente an isotaktischem Polypropylen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck durchgeführt. Den Schwerpunkt bildeten isotherme Drucksprungexperimente mit einem neuartigen pvT-Ultraschall-Spektroskop, welches eigens zu diesem Zweck konstruiert und in Betrieb genommen wurde. Durch die simultane Messung von spezifischem Volumen, longitudinaler Schallgeschwindigkeit und Ultraschallexzessdämpfung war es möglich eine zeitaufgelöste Analyse des Kristallisationsvorganges unter Druck durchzuführen und die Ergebnisse von Druckdilatometrie und Ultraschallspektroskopie zu vergleichen. Hierbei wurde festgestellt, dass sich beide Methoden zur Verfolgung der Polymerkristallisation unter Druck eignen und im Rahmen der Messfehler und Modellannahmen vergleichbare Resultate liefern. Weiterhin erlauben beide Methoden die Untersuchung von sowohl schnellen als auch sehr langsamen Kristallisationsvorgängen, wobei die Ultraschallspektroskopie gegenüber der Druckdilatometrie zusätzlich Informationen zur Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen liefert und experimentelle Schwierigkeiten der pvT-Messung, wie etwa einen möglichen Massenverlust aufgrund von Leckage der Messzelle, überwindet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kristallisationskinetik wurden im Rahmen eines Modells eines zweistufigen Nukleations- und Wachstumsprozesses interpretiert. Hierbei wird dreidimensionales, kugelförmiges Kristallwachstum angenommen, wobei die teilkristallinen Überstrukturen ein lamellares Inneres aufweisen. Durch die Auswertung des während der isothermen Kristallisation gemessenen spezifischen Volumens und der longitudinalen Schallgeschwindigkeit konnte die zeitliche Entwicklung der Sphärolithfüllung bestimmt werden. Zur Ermittlung des Sphärolithfüllgrades auf Basis der Ultraschalldaten wurden verschiedene Mischungsregeln verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die Ergebnisse der Berechnungen nahezu unabhängig von der verwendeten Mischungsregel sind. Durch die Anpassung der Zeitentwicklung des Sphärolithfüllgrades mittels Avrami-Gleichung konnte die radiale Sphärolithwachstumsrate in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt

und im Rahmen einer erweiterten Lauritzen-Hoffman-Theorie angepasst werden. Hierzu war es nötig, die Druckabhängigkeiten von sowohl der Vogel- als auch der Gleichgewichtsschmelztemperatur zu bestimmen. Dies wurde unter Zuhilfenahme von verschiedenen experimentellen Methoden realisiert. Die erweiterte Lauritzen-Hoffman-Analyse zeigte, dass die Beschleunigung des Kristallwachstums unter Druck im betrachteten Temperatur- und Druckbereich auf die Verschiebung von Vogel- sowie Gleichgewichtsschmelztemperatur unter Druckeinfluss zurückgeführt werden kann. Durch morphologische Analysen mittels Polarisationsmikroskopie, Röntgenstrukturanalyse sowie kalorimetrischen Untersuchungen konnte im betrachteten Temperatur- und Druckbereich keine direkte Abhängigkeit der kristallinen Phasenzusammensetzung vom wirkenden Kristallisationsdruck nachgewiesen werden.

Neben den systematischen Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Kristallisationskinetik wurden die theoretischen Beiträge zur Ultraschalldämpfung in teilkristallinen Polymeren mit den experimentellen Daten verglichen, wobei die Berechnung der einzelnen Beiträge größtenteils auf den Ergebnissen der physikalischen Charakterisierung beruht. Hierbei wurde der gemessene Ultraschallexzessdämpfungskoeffizient durch eine Superposition verschiedener Dämpfungsbeiträge angepasst. Es konnte festgestellt werden, dass die Ultraschalldämpfung im Messbereich von $f = 1\text{ MHz} - 6\text{ MHz}$ im Wesentlichen auf die Beiträge von Schallstreuung an den Korngrenzen der Sphärolithe sowie auf Verluste aufgrund molekularer Relaxationen zurückgeführt werden kann. Dies legt auch die Analyse des thermo-mechanischen Relaxationsverhaltens mittels dynamischer-mechanischer Analyse nahe. Hierbei konnte die Existenz einer steif amorphen Phase im untersuchten Polypropylen aufgezeigt werden. Durch Anwendung einer druckabhängigen Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung wurde die Relaxationszeit der steif amorphen Domänen bestimmt. Es ist zu vermuten, dass kooperative Molekümlagerungen innerhalb der steif amorphen Phase zur Dissipation von akustischer Energie führen, was sich in einem zusätzlichen Beitrag zur Exzessdämpfung zeigt.

Durch die Analyse des Ultraschalldämpfungsverhaltens während der isothermen Kristallisation konnte der Zusammenhang von Sphärolithfüllgrad und gemessenem Exzessdämpfungskoeffizient aufgezeigt werden. Dabei wurde ein Dämpfungsmaximum bei

einer Sphärolithfüllung von rund 50% beobachtet, welches vermutlich auf die stattfindende Phaseninversion zurückgeführt werden kann. Hierbei durchläuft der akustische Kontrast ein Maximum, woraufhin Verluste aufgrund von Schallstreuung maximal sein sollten. Zu einer geschlossenen Beschreibung des Ultraschalldämpfungsverhaltens während des Kristallisationsvorgangs existieren bisher keine analytischen Theorien. Trotz nach wie vor offener Fragen, konnte ein schlüssiges Bild zur Interpretation der Ultraschalldaten während der Kristallisation sowie im teilkristallinen Zustand aufgezeichnet werden. Um die Ultraschallspektroskopie als Werkzeug in der Polymerforschung zu etablieren, besteht in diesem Kontext jedoch weiterer Forschungsbedarf.

Anhang: Messergebnisse der isothermen Drucksprungexperimente

Die Messdaten sind nach der druckkorrigierten Unterkühlung $\Delta T(p)$ (siehe Tabelle 4) sortiert.

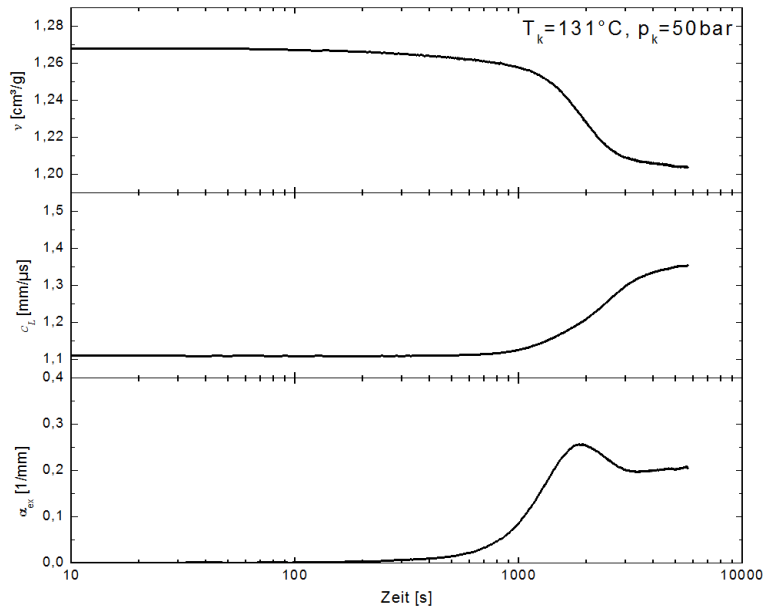


Abbildung A1: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 131^\circ\text{C}$ / $p_k = 50\text{ bar}$)

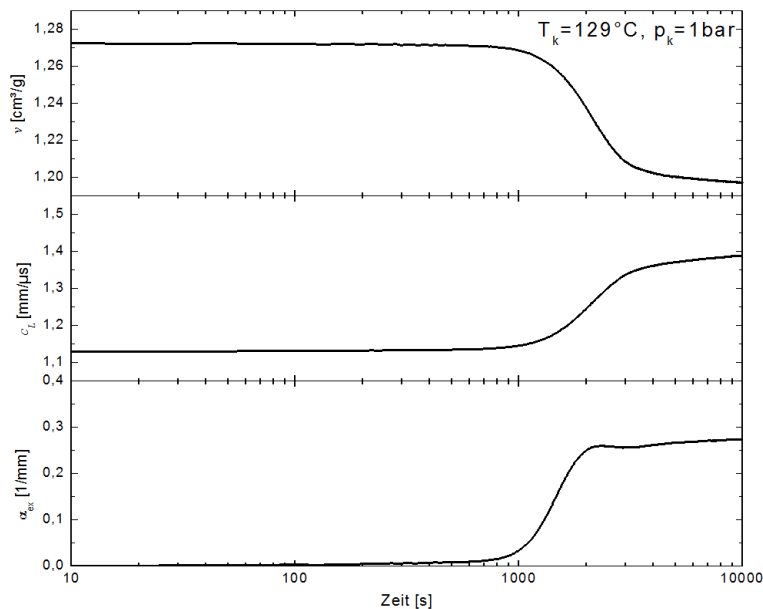


Abbildung A2: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 129^\circ\text{C}$ / $p_k = 1\text{ bar}$)

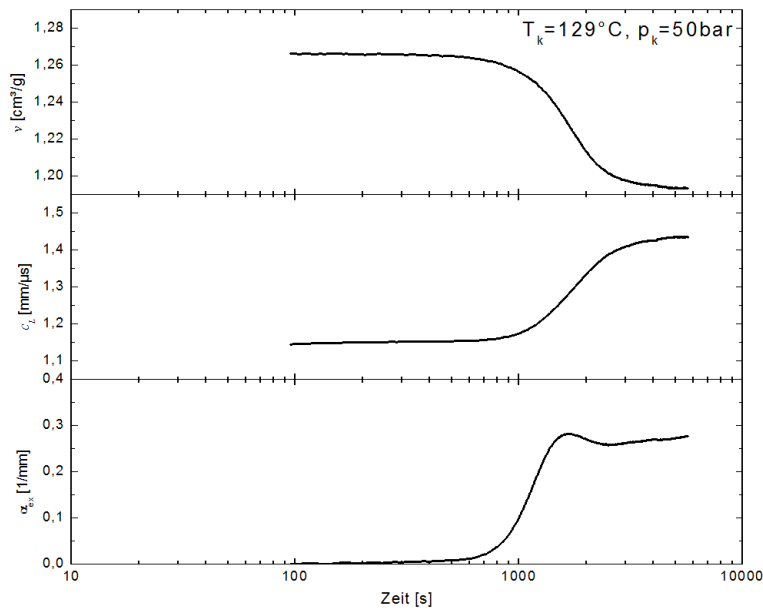


Abbildung A3: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 129^\circ\text{C}$ / $p_k = 50\text{ bar}$)

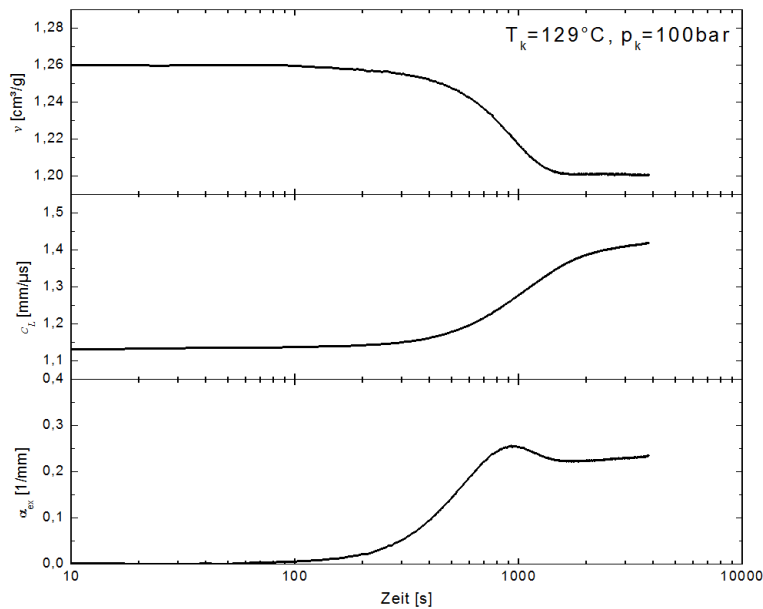


Abbildung A4: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 129^\circ\text{C}$ / $p_k = 100\text{ bar}$)

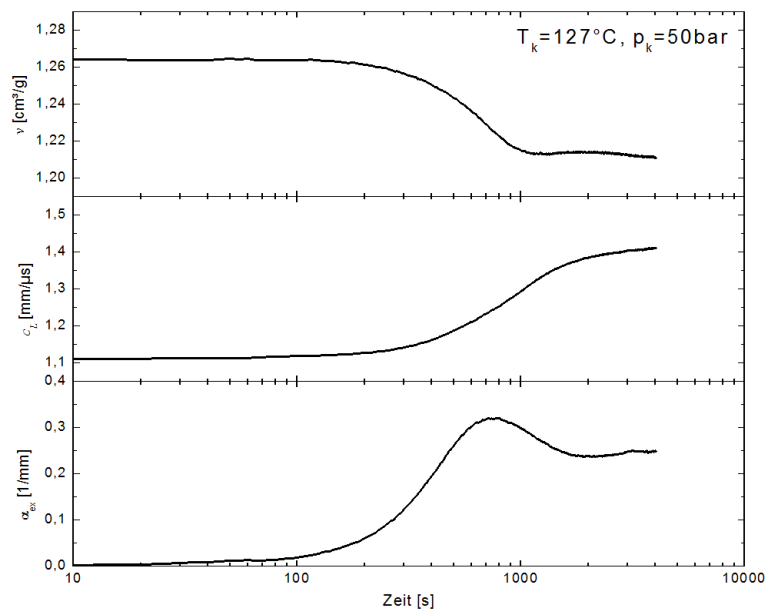


Abbildung A5: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 127^\circ\text{C}$ / $p_k = 50\text{ bar}$)

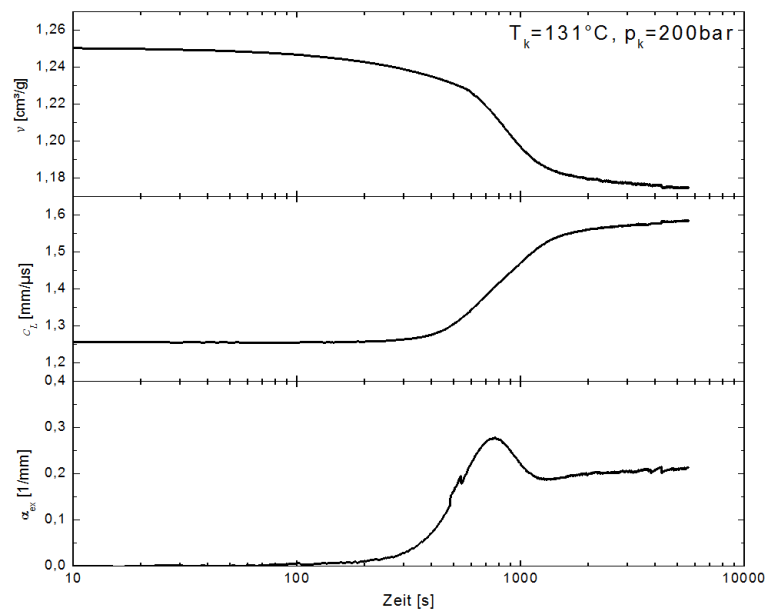


Abbildung A6: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 131^\circ\text{C}$ / $p_k = 200\text{ bar}$)

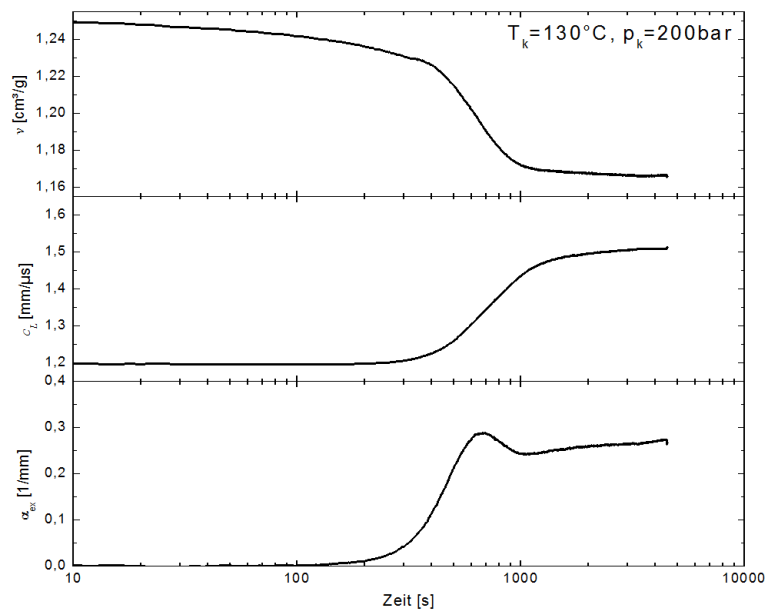


Abbildung A7: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 130^\circ\text{C}$ / $p_k = 200\text{ bar}$)

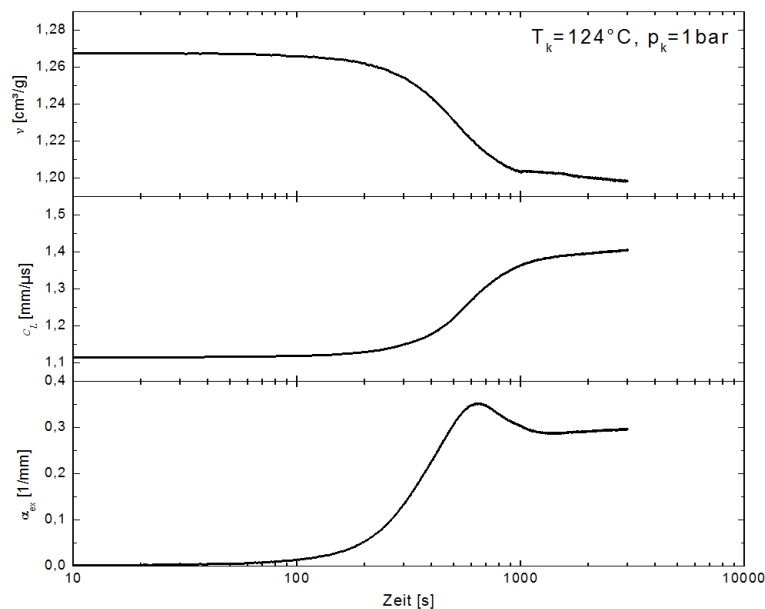


Abbildung A8: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 124^\circ\text{C}$ / $p_k = 1\text{ bar}$)

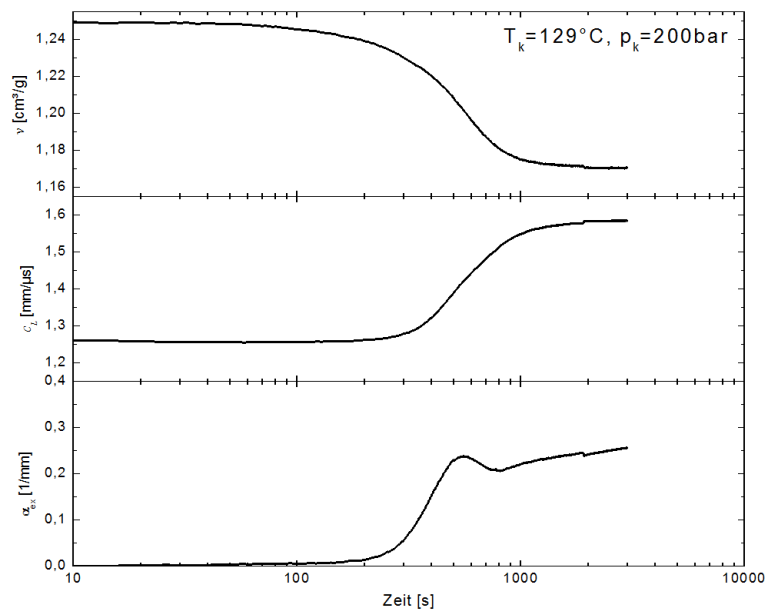


Abbildung A9: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 129^\circ\text{C}$ / $p_k = 200\text{ bar}$)

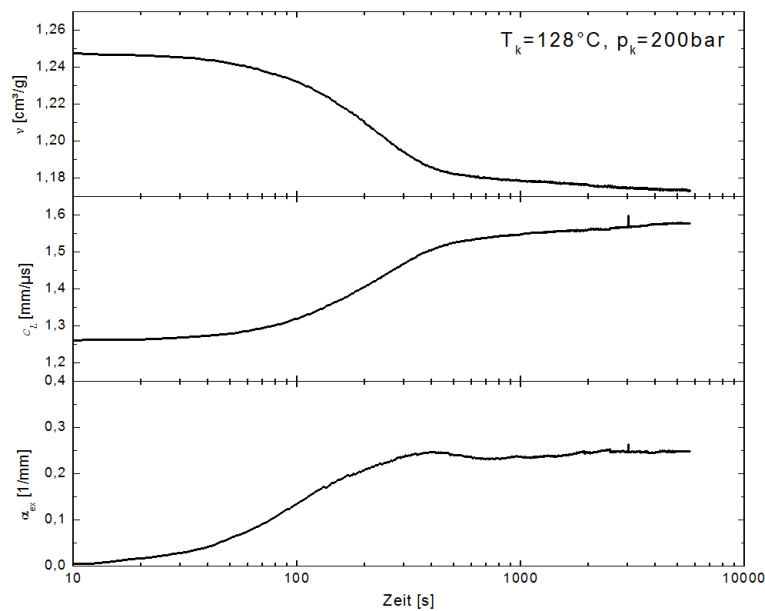


Abbildung A10: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 128^\circ\text{C}$ / $p_k = 200\text{ bar}$)

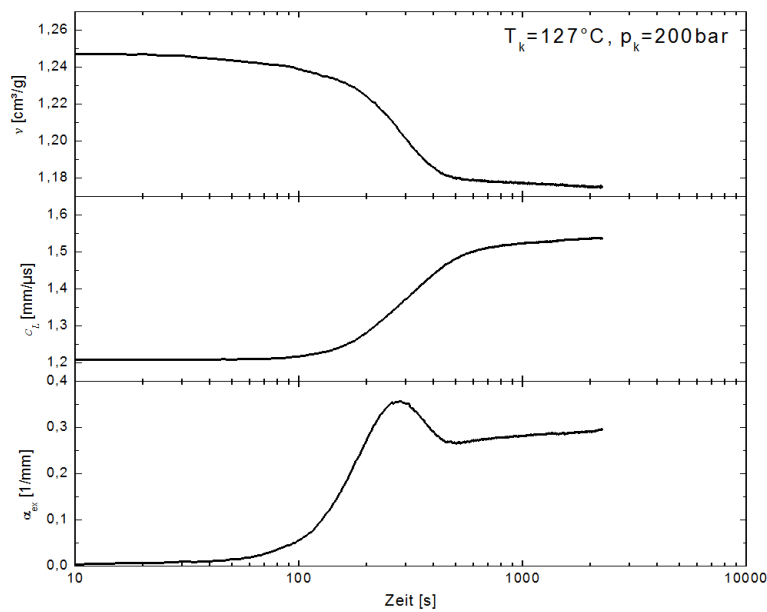


Abbildung A11: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 127^\circ\text{C}$ / $p_k = 200\text{ bar}$)

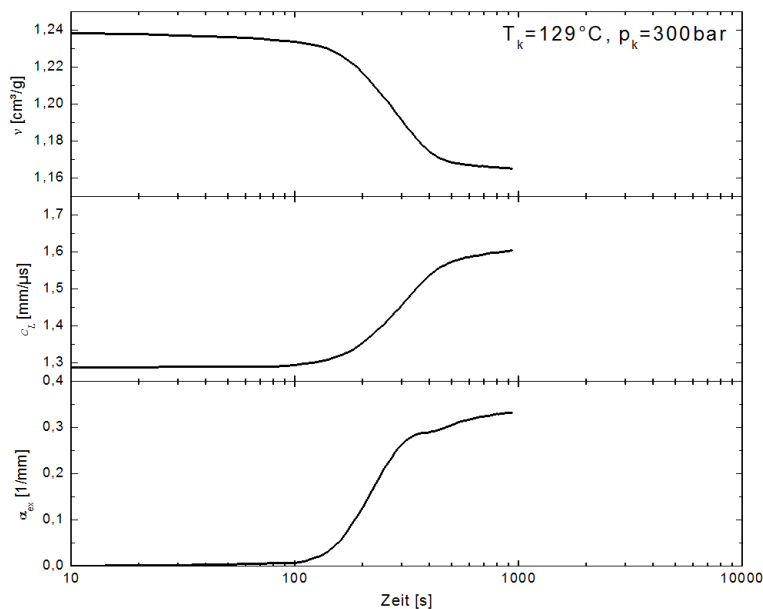


Abbildung A12: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 129^\circ\text{C}$ / $p_k = 300\text{ bar}$)

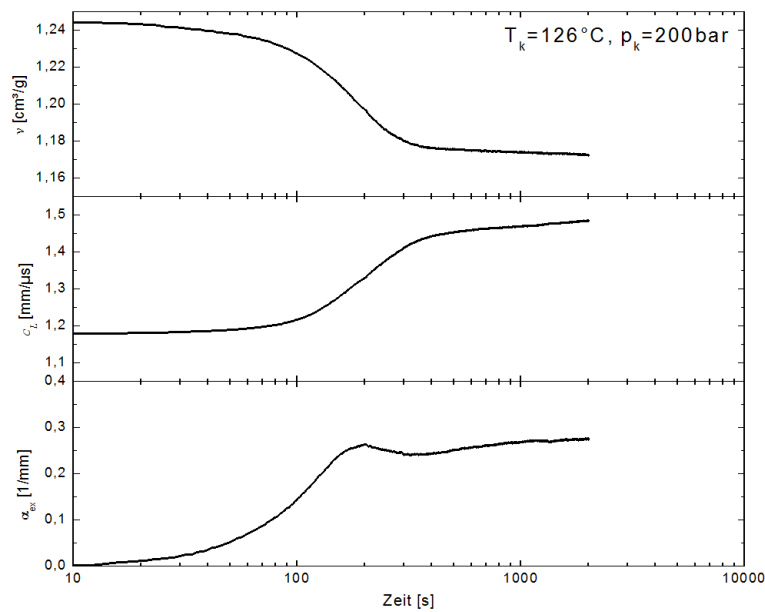


Abbildung A13: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 126^\circ\text{C}$ / $p_k = 200\text{ bar}$)

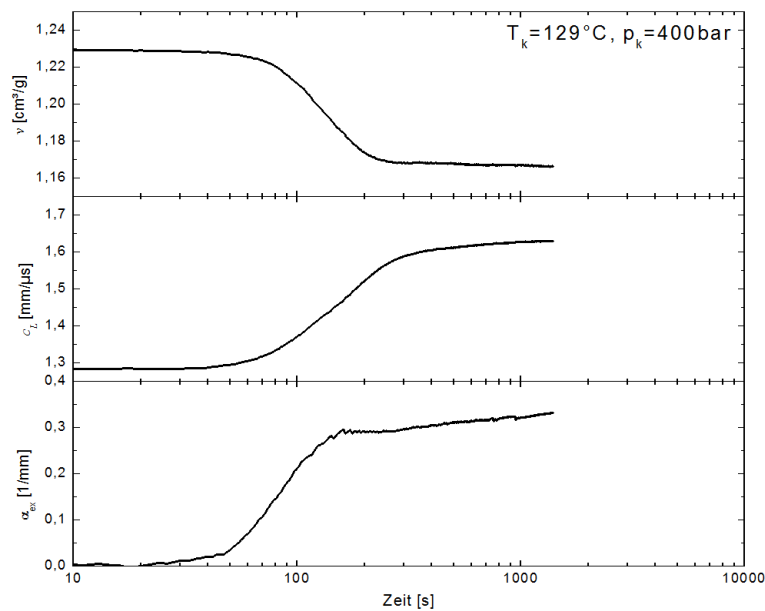


Abbildung A14: Verlauf des spezifischen Volumens v , der Schallgeschwindigkeit c_L und des Ultraschall-exzessdämpfungskoeffizienten α_{ex} bei der isothermen Kristallisation unter Druck ($T_k = 129^\circ\text{C}$ / $p_k = 400\text{ bar}$)

Literaturverzeichnis

- [1] Flory, P. J.: J. Am. Chem. Soc. 62, 1561 (1940)
- [2] Wunderlich, B.: *Thermal Analysis*, Academic Press, London, 101-103 (1990)
- [3] Keith, H. D.; Padden, F. H.: *Spherulitic Crystallization from the Melt*, J. Appl. Phys. 35, 1270 (1964)
- [4] Lodge, T. P.; Rotstein, N. A.; Prager, S.: Adv. Chem. Physics 79, 1-132 (1990)
- [5] Havriliak, S.; Negami, S.: Polymer 8, 161 (1967)
- [6] Donth, E.: Relaxation and Thermodynamics in Polymers, Akademie-Verlag, Berlin (1992)
- [7] Gibbs, J. H.; DiMarzio, E. A.: J. Chem. Phys. 28, 373 (1958)
- [8] Adam, G.; Gibbs, J. H.: J. Chem. Phys. 43, 139 (1965)
- [9] Johari, G. P.: Ann. N.Y. Acad. Sci. 279, 117 (1976)
- [10] Cohen, M. H.; Turnbull, D.: J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959)
- [11] Vogel, H.: Phys. Z. 22, 645 (1921)
- [12] Fulcher, G. S.: J. Am. Chem. Soc. 8, 789 (1925)
- [13] Hoffman, D.; Davis, G. T.; Lauritzen, J.: *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3, ed. by N. B. Hannay, Plenum Press, New York (1973)
- [14] Lauritzen, J. I. Jr.; Hoffman, J. D.: J. Res. Natl. Bur. Std. 64A, 73 (1960)
- [15] Lauritzen, J. I. Jr.; Hoffman, J. D.: J. Appl. Phys. 44, 4340 (1973)
- [16] Lauritzen, J. I. Jr.; Hoffman, J. D.: J. Res. Natl. Bur. Std. 65A, 297 (1961)
- [17] Hoffman, J. D.; Frolen, L. J.; Ross, G. S.; Lauritzen, J. I., Jr.: J. Res. Natl. Bur. Std. 79A, 671 (1975)
- [18] Hoffman, J. D.: Polymer 23, 656–670 (1982)
- [19] Wunderlich, B.: Macromolecular Physics, Academic Press, New York (1976)
- [20] Sadler, D. M.: Nature 326, 174 (1987)
- [21] Sadler, D. M.; Gilmer, G. H.: Phys. Rev. B 38, 5684 (1988)
- [22] Strobl, G.: Eur. Phys. J. E 3, 165 (2000)
- [23] Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Sadiku, E.; Strobl G.: Polymer 41, 8839 (2000)

- [24] Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Sadiku, E.; Strobl G.: New Journal of Physics 1, 17.1 (1999)
- [25] Olmsted, P. D.; Poon, W. C. K.; McLeish, T. C. B.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J.: Phys. Rev. Letters 81, 373-376 (1998)
- [26] Imai, M.; Kaji, K.; Kanaya, T.: Phys. Rev. Letters 71, 4162-4165 (1993)
- [27] Imai, M.; Kaji, K.; Kanaya, T.; Sakai, Y.: Phys. Rev. B 52, 12696-12704 (1995)
- [28] Matsuba, G.; Kanaya, T.; Saito, M.; Kaji, K.; Nishida, K.: Phys. Rev. E 62, R1497-R1500 (2000)
- [29] Heeley, E. L.; Maidens, A. V.; Olmsted, P. D.; Bras, W.; Dolbnya, I. P.; Fairclough, J. P. A.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J.: Macromolecules 36, 3656-3665 (2003)
- [30] Becker, R.; Döring, W.: Ann. Phys. 24, 719 (1935)
- [31] Turnbull, D.; Fisher, J. C.: J. Chem. Phys. 17, 71-3 (1949)
- [32] Frenkel, J.: Kinetic theory of liquids, Dover Publications, New York (1946)
- [33] Gedde U. W.: Polymer Physics, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999)
- [34] Turnbull, B.; Fisher, J. C.: J. Chem. Phys. 17, 71 (1949)
- [35] Hugel, T.; Strobl, G.; Thomann, R.: Acta Polym. 50, 214 (1999)
- [36] Sanchez, I. C.; DiMarzio, E. A.: J. Chem. Phys. 55, 893 (1971)
- [37] Kolmogoroff, A. N.: Izvestiya Acad. Nauk SSSR, Ser. Math. 1, 355 (1937)
- [38] Johnson, W. A.; Mehl, R. T.: Trans. AIME 135, 416 (1939)
- [39] Avrami, M. J.: J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941)
- [40] Evans, U. R.: Trans. Faraday Soc. 41, 365 (1945)
- [41] Poisson, S.D.: Recherches sur la Probabilité des Jugements en Matière Criminelle et en Matière Civile, Bachelier, Paris (1837)
- [42] Tadjbakhsh, S.: Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1998)
- [43] Wunderlich, B.: Macromolecular Physics, Vol II: Crystal Nucleation, Growth Annealing, Academic Press, New York (1976)
- [44] Falkai, B. v.: Makromolekulare Chemie 41, 86 (1960)
- [45] Mandelkern, L.: Crystallization of Polymers, McGraw Hill, New York (1964)

- [46] Magill, J. H.: *Polymer* 3, 35 (1962)
- [47] Torquato, S.: *Theory of Random Heterogeneous Materials: Handbook of Materials Modeling*, 1333–1357; Springer (2005)
- [48] Bernal, J.D.: *The geometry of the structure of liquids* : T. J. Hughel (ed.), *Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions*, Elsevier, New York, pp. 25–50 (1965)
- [49] Strobl, G. R.; Engelke, T.; Meier, H.; Urban, G.: *Colloid & Polymer Sci.* 260, 394-403 (1982)
- [50] Strobl, G.; Schneider, M.; Voigt-Martin, I.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 18, 1361 (1980)
- [51] Rybníkar, F.: *J. Polym. Sci.* 44, 517 (1960)
- [52] Collins, R. L.: *J. Polym. Sci.* 27, 75 (1958)
- [53] Dietz, W.: *Coll. & Polym. Sci.* 259, 413-429 (1981)
- [54] Velisaris, C. N.; Seferis, J. C.: *Polym. Eng. Sci.* 26, 1574 (1986)
- [55] Phillips, R. A.; Wolkowitz, M. D.: *Structure and Morphology*, *Polypropylene Handbook*, Ed. E.P. Moore Jr., Hanser, München (1996)
- [56] Keller, A.: *Polymer Crystals*, *Rep. Prog. Phys.* 31, 623 (1968)
- [57] Keller, A: *Phil. Mag.* 2, 1171 (1957)
- [58] Keith, H. D.; Padden, F. J.: *Polymer* 27, 1463 (1986)
- [59] Hoffman, J. D.; Miller, R. L.: *Polymer* 38, 3151–3212 (1997)
- [60] Mandelkern, L.: *Polymer* 17, 337 (1985)
- [61] Fischer, E. W.: *Polymer* 17, 307 (1985)
- [62] Flory, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940)
- [63] Flory, P. J.; Yoon, D. Y.; Dill, K. A.: *Macromolecules* 17, 862 (1984)
- [64] Dlubeka, G.; Sen Guptab, A.; Pionteck, J.; Häßler, R.; Krause-Rehberg, R. ; Kaspar, H.; Lochhaas, K.H.: *Polymer* 46, 6075–6089 (2005)
- [65] Donth, E.; Schick, C.: *Physica Scripta* 43, 423 (1991)
- [66] Strobl, G.; Hagedorn, W.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics* 16, 1181 (1978)
- [67] Wunderlich, B.; Suzuki, H.; Grebowicz, J.: *British. Polym. J.* 17 (1985)

- [68] Schick, C.; Fabry, F.; Schnell, U.; Stoll, G.; Deutschbein, L.; Mischok, W.: *Acta Polymerica* 39, 705 (1988)
- [69] Wunderlich, B.; Cheng, S. Z. D.; Pan, R.: *Makromol. Chem.* 189, 2443-2458 (1988)
- [70] Schick, C.; Dobbertin, J.; Pötter, M.; Dehne, H.; Hensel, A.; Wurm; Ghoneim, A.M.; Weyer, S.: *J. Therm. Anal.* 49, 499 (1997)
- [71] Wunderlich, B.: *Progr. Polym. Sci.* 28(3), 383-450 (2003)
- [72] Imai, M.; Kaji, K.: *Polymer* 47, 5544–5554 (2006)
- [73] Strobl, G.: *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin (2007)
- [74] Coccorullo, I.; Pantani, R.; Titomanlio, G.: *Intern. Polymer Processing XX*, Hanser, München (2005)
- [75] Liangbin, L.; Rui, H.; Ling, Z.; Shiming, H.: *Polymer* 42, 8867-8872 (2001)
- [76] Pantani, R.; Coccorullo, I.; Speranza, V.; Titomanlio, G.: *Polymer* 48, 2778-2790 (2007)
- [77] Dimeska, A.; Phillips, P. J.: *Polymer* 47, 5445-5456 (2006)
- [78] Watanabe, K.; Suzuki, T.; Masubuchi, Y.; Taniguchi, T.; Takimoto, J.; Koyama, K.: *Polymer* 44, 5843-5849 (2003)
- [79] La Carrubba, V.; Brucato, V.; Piccarolo, S.: *Polymer Eng. Sci.*, Vol. 40, 11 (2000)
- [80] Yuan, Q.; Deshmene, C.; Pesacreta, T.C.; Misra, R.D.K.: *Materials Science and Engineering A* 480, 181–188 (2008)
- [81] Angelloz, C.; Fulchiron, R.; Douillard, A.; Chabert, B.; Fillit, R.; Vautrin, A.; David, L.: *Macromolecules* 33, 4138 4145 (2000)
- [82] Rees, D. V.; Bassett, D. C.: *J. Polymer Sci. 2 Polymer Phys.*, Vol. 9, 385-406 (1971)
- [83] Liangbin L.; Shiming H.; Rui H.: *J. Phys.: Condensed Matter* 14, 11195–11198 (2002)
- [84] Hikosaka, M.; Rastogi, S.; Keller, A.; Kawabata, H.: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B31(1), 87-131 (1992)
- [85] Ziabicki, A.: *Colloid Polym. Sci.* 277, 752-761 (1999)
- [86] Wunderlich B.: *J. Polym. Sci.: Part A-2* 1, 1245–1262 (1963)
- [87] Bassett, D. C.: *Polymer* 17(6), 460–70 (1976)
- [88] Hattori, T.; Hikosaka, M.; Ohigashi, H.: *Polymer* 37(1), 85–91 (1996)
- [89] Siegmman, A.; Hargett, P.J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 18(11), 2181–96 (1980)

- [90] Thomann, R.; Wang, C.; Kressler, J.; Mülhaupt, R.: *Macromolecules* 29, 8425-8434 (1996)
- [91] Kardos, J. L.; Christiansen, E.; Baer, E.: *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Chem.* 4, 777 (1966)
- [92] Pae, K. D.; Morrow, D. R.; Sauer, J. A.: *Nature* 211, 514 (1966)
- [93] Campbell, R.A.; Phillips, P.J.; Lin J.S.: *Polymer* 34(23), 4809-4816, (1993)
- [94] Meille, S. V.; Brückner, S.; Porzio, W.: *Macromolecules* 23, 4114-4121 (1990)
- [95] Sauer, J. A.; Pae, K. D.: *J. Appl. Phys.* 39, 4959 (1968)
- [96] Karger-Kocsis, J.: *Polypropylene - Structure, Blends and Composites*, Vol. 1: Structure and Morphology, Chapman & Hall, London (1995)
- [97] Nakafuku, C.: *Polymer* 22, 1673 (1981)
- [98] Zoller, P.; Fakhreddine Y. A.: *Thermochim. Acta* 238, Elsevier, Amsterdam, 397-415 (1994)
- [99] Ito, H.; Tsutsumi, Y.; Minagawa, K.; Takimoto, J.; Koyama, K.: *Colloid Polym. Sci.* 273(8), 811 (1995)
- [100] Cogswell, F. N.; McGowan, J. C.: *Br. Polym. J.* 4, 183-198 (1972)
- [101] McKinney, J. E.; Belcher, H. V.; Marvin, R. S.: *Trans. Soc. Rheol.* 4, 347 (1960)
- [102] Ferry, J. D.; Stratton, R. A.: *Kolloid-Z.* 171, 107 (1960)
- [103] Casalini, R.; Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P. A.; Corezzi, S.: *Phys. Rev. E*, Vol. 63, 031207 (2001)
- [104] Casalini, R.; Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P. A.; Paluch, M.; Corezzi, S.; Fioretto, D.: *Phys. Rev. E*, Vol. 64, 041504 (2001)
- [105] Alegria, A.; Schwartz, G. A.; Tellechea, E.; Colmenero, J.: *J. Non-Crystalline Solids* 351, 2616-2621 (2005)
- [106] Alegria, A.; Schwartz, G. A.; Colmenero, J.: *Macromolecules* 39, 3931-3938 (2006)
- [107] Donth, E.: *The Glass Transition*, Springer, Heidelberg (2001)
- [108] Gibbs, J. H.: *J. Chem. Phys.* 25, 185 (1956)
- [109] Buchenau, U.: *Glaszustand und Glasübergang*, Physik der Polymere, Forschungszentrum Jülich, Jülich (1991)
- [110] Neumann, W.; Jacobs, F.; Tittel, B.: *Erdbeben*, 2. Aufl., B. G. Teubner, Leipzig (1989)

- [111] Landau, L. D. et al.: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 6, Hydrodynamik; 5. Aufl., Akademie Verlag, Berlin (1991)
- [112] Landau, L. D. et al.: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 7, Elastizitätstheorie, 3. Aufl., Akademie Verlag, Berlin (1970)
- [113] Stokes, G.G.: On the Theories of Internal Friction of Fluids in Motion, Trans. Cambr. Phil. Soc. 8, (1845)
- [114] Bhatia A. B.: Ultrasonic Absorption, Oxford University Press, London (1967)
- [115] Kirchhoff, G.: Pogg. Ann. 134, 177 (1868)
- [116] Floudas, G.; Fytas, G., Alig, I.: Polymer 32, 2307 (1991)
- [117] Kaatze, U.; Trachimov, C.; Pottel, R.; Brai, M.: Ann. Physik 5, 13-33 (1996)
- [118] Woodruff, T.O.; Ehrenreich, H.: Phys. Rev. 123, 1553 (1961)
- [119] Adachi, K; Harrison, G.; Lamb, J.; North, A.M.; Pethrick, R.A.: Polymer 22, 1032-1039 (1981)
- [120] Warfield, R. W.: Makromol. Chemie 175, 3285-3297 (1974)
- [121] Moneke, M.: Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001)
- [122] Knappe, W.: Adv. Polym. Sci. 7, 477-535 (1971)
- [123] Randall, R.H.; Rose, F.C.; Zener, C.: Phys. Rev. 56, 343 (1939)
- [124] Zener, C.: Proc. Soc. 52, 152 (1940)
- [125] Eiermann, K.: Kolloid-Z. 201, 3 (1965)
- [126] Strutt, I. W.: Theory of Sound; New York (1945)
- [127] Epstein, P. S.; Carhart, R. R.: *The Absorption of Sound in Suspensions and Emulsions*, J. Acoust. Soc. Am. 25, 553 (1953)
- [128] Allegra, J. R.; Hawley, S. A.: Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsions: Theory and Experiments, J. Acoust. Soc. Am. 51, 1545 (1972)
- [129] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: Langmuir, 12, 4987-4997 (1996)
- [130] Waterman, P. C.; Truell, R.: J. Math. Phys. 2, 512 (1961)
- [131] Okano, K.: 6th Int. Congr. Acoust., H-61, Tokyo (1968)
- [132] Bergmann, L.: Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik, Hirzel Verlag, Stuttgart (1954)

- [133] Sachse, W.; Pao, Y.H.: J. Appl. Phys. 49, 4320-4327 (1978)
- [134] Fitting, D.W.; Adler, L.: Ultrasonic Spectral Analysis for Nondestructive Evaluation, Plenum Press, New York (1981)
- [135] Chivers, R.C.; Parry, R.J.; Rider, J.G.: Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, 249-254 (Ed. C.C. Smith), Pergamon Press (1980)
- [136] Hiramatsu, K.; Taki, S.; Matsushige, K.: Japan J. Appl. Phys. 26 (1987), Suppl. 26-1, 76-78
- [137] Hiramatsu, K.; Taki, S.; Matsushige, K.: Japan J. Appl. Phys. 27 (1988), Suppl. 27-1, 26-28
- [138] Hiramatsu, K.; Taki, S.; Matsushige, K.: Japan J. Appl. Phys. 28 (1989), Suppl. 28-1, 33-35
- [139] Kline, R.A.: J. Acoust. Soc. Amer. 76, 498-504 (1984)
- [140] Lairez, D.; Durand, D.; Emery, J.R.: Makromol. Chem., Makromol. Symp. 45, 31-41 (1991)
- [141] Alig, I.; Lellinger, D.: *Ultrasonic methods for characterizing polymeric materials*, Chemical Innovation 30 (2), 12 (2000)
- [142] Dardy, H. D.; Bucaro, J. A.; Schuetz, L. S.; Dragonette, L. R.: *Dynamic wide-bandwidth acoustic form-function determination*, J. Acoust. Soc. 62 (6), 1373 (1977)
- [143] Lellinger, D.: Ultraschall-Fouriertransformations-Spektroskopie zur Untersuchung von Polymersystemen, Dissertation, Merseburg (1992)
- [144] Alig, I.; Lellinger, D.: Ultrasonic spectroscopy for measurement of phase velocity and attenuation in polymer systems, Acustica 76, 273 (1992)
- [145] Alig, I.; Lellinger, D.; Glöckner, R. Ohneiser, A.: Ultraschallverfahren zur zeitaufgelösten Erfassung des mechanischen Moduls und der kristallinen Randschichtdicke beim Spritzgießen, Abschlussbericht, DKI Darmstadt (2008)
- [146] Alig, I.; Hempel, G.; Lebek, W.: Acustica 68, 40-45 (1989)
- [147] Alig, I.; Hempel, G.; Lebek, W.; Stieber, F.: Exp. Technik der Physik 37, 4, 263-271 (1989)
- [148] Wiegmann, T.; Oehmke, F.: Kunststoffe 80, 1255-1259 (1990)
- [149] Zoller, P.: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 5, Wiley, New York (1986)
- [150] Zoller, P.: in Polymer Handbook, J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., Wiley, New York (1989)
- [151] Simha, R.; Somcynsky, T.: Macromolecules 2, 342 (1969)
- [152] Nanda, V. S.; Simha, R.: J. Chem. Phys. 21, 1884 (1964)

- [153] Tait, P. G.: Phys. Chem. 2, 1 (1889)
- [154] Alig, I.; Lellinger, D.; Ohneiser, A.; Skipa, T; Xu, D: Influence of the injection moulding conditions on the in-line measured electrical conductivity of polymer–carbon nanotube composites, phys. stat. sol. (b) 245, No. 10, 2268–2271 (2008)
- [155] Lellinger, D; Alig, I.; Fischer, D.; Steinhoff, B.: Kombination von Ultraschallsensorik und Schwingungsspektroskopie zur Inline-Charakterisierung von Kunststoffschmelzen im Extrusionsprozess, Abschlussbericht, DKI Darmstadt (2002)
- [156] Alig, I.; Lellinger, D.; Wassum, K.: Nachweis von Schmelzeinhomogenitäten im Extruder mit Hilfe von Ultraschall, Abschlussbericht, DKI Darmstadt (2002)
- [157] Handbook of Polyolefins, Marcel Dekker, Inc., New York (2000)
- [158] Natta, G.; Mazzanti, G.; Deluca, D.; Giannini, U.; Bandini, F.: Makrom. Chem. 76, 54-65 (1964)
- [159] Encyclopaedia of polymer science and engineering 13, Wiley, New York (1988)
- [160] Ewen, J. A.: J. Am. Chem. Soc. 106, 6355-6364 (1984)
- [161] Ewen, J. A.; Haspeslagh, L.; Atwood, J. L.; Zhang, H.; J. Am. Chem. Soc. 109, 6544-6545 (1987)
- [162] Böhm, L.; Fleißner, M.; Kunststoffe 88, 1864-1870 (1998)
- [163] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.: J. Amer. Chem. Soc. 77,3701 (1955)
- [164] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J.: *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2003)
- [165] Lee, W. A.; Knight, G. J.: Br. Polym. J. 2, 73-80 (1970)
- [166] Hoffman, J. D.; Weeks, J. J.: J. Res. Natl. Bur. Std. 66A, 13 (1962)
- [167] Alamo, R. G.; Kim, M. H.; Galante, M. J.; Isasi, J. R.; Mandelkern, L.: Macromolecules 32, 4050 (1999)
- [168] Auriemma, F.; De Rosa, C.: Macromolecules 35, 9057 9068 (2002)
- [169] He, J.; Zoller, P.: J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 32, 1049-1067 (1994)
- [170] Gibbs, J.H.: *Collected Works*, Longman Green & Company, Essex (1928)
- [171] Hoffman, J. D.: Soc. Plast. Eng. Trans. 4, 315 (1964)
- [172] Crist, B.: Polymer 44, 4563–4572 (2003)
- [173] Bu, H. S.; Cheng, S. Z. D.; Wunderlich, B.: Makromol. Chem., Rapid Commun. 9, 75-77 (1988)

- [174] Mezghani, K; Phillips P.J.: Polymer 39, 3735-3744 (1998)
- [175] Dimeska, A; Phillips, P. J.: Polymer 47, 5445–5456 (2006)
- [176] Gaur, U.; Wunderlich, B: J. Phys. Chem. Ref. Data 10, 1051-1064 (1981)
- [177] Natta, G.; Corradini, P.: Nuovo Cimento Suppl. 15, 40-51 (1960)
- [178] Addink, E.J.; Bientema, J.: Polymer 2, 185 (1961)
- [179] Turner-Jones, A.; Aizlewood, J.M.; Beckett, D.R.: Makrom. Chem. 75, 134 (1964)
- [180] Varga, J.: J. Mat. Sci. 27, 2557-2579 (1992)
- [181] Morrow, D. R.; Newman, B. A.: J. Appl. Phys. 39, 4944-4950 (1968)
- [182] Dai, P.S.; Cebe, P.; Capel, M.: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 40, 1644–1660 (2002)
- [183] Androsch, R.; Di Lorenzo, M.L.; Schick, C.; Wunderlich B.: Polymer 51, 4639-4662 (2010)
- [184] Campbell, R. A.; Philips, P. J.: Polymer 34, 4809 (1993)
- [185] Brückner, S.; Phillips, P. J.; Mezghani, K.; Meille, S. V.: Macromol. Rapid Commun. 18, 1-7 (1997)
- [186] Samuels, R. J.; Yee, R. Y.: J. Polym. Sci. Part A-2 10, 385-432 (1972)
- [187] Mezghani, K.; Phillips, P.: J. Polymer 38, 5725 (1997)
- [188] Weidinger, A.; Hermans, P. H.: Die Makromolekulare Chemie 50, 98–115 (1961)
- [189] McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G.: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley, New York (1967)
- [190] Suzuki, A.; Sugimura, T.; Kunugi, T.: J. Appl. Poly. Sci. 81, 600 (2001)
- [191] Pluta, M.; Bartczak, Z.; Galeski, A.: Polymer 41, 2271 (2000)
- [192] Jourdan, C.; Cavaille, J. Y.; Perez, J.: J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. 27, 2361 (1989)
- [193] Hoyos, M.; Tiemblo, P; Gomez-Elvira, J.M.: Polymer 48, 183-194 (2007)
- [194] Alberola, N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 28, 569 (1990)
- [195] Popli, R.; Glotin, M.; Mandelkern, L.; Benson, R. S.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 22, 407 (1984)
- [196] Reneker, D. H.; Fanconi, B. M.; Mazur, J.: J. Appl. Phys. 48, 4032 (1977)
- [197] Reneker, D. H.; Mazur, J.: Polymer 23, 401 (1982)
- [198] Reneker, D. H.; Mazur, J.: Polymer 24, 1387 (1983)

- [199] Rault, J.: J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys. C37 (2), 335-387 (1997)
- [200] McBrierty, V. J.; Douglass, D. C.; Falcone, D. R.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 68, 1051-1059 (1972)
- [201] Mansfield, M.; Boyd, R.: J. Polym. Sci., Phys. Ed., 16, 1227 (1978)
- [202] Boyd, R.: Polymer, 26, 323 (1985)
- [203] Boyd, R.: Polymer, 26, 1123 (1985)
- [204] Kienzle, U.; Noack, F.; Schlitz, J.: Koll. Z. Z. Polym. 236, 129 (1970)
- [205] McCall, D. W.: Molecular Dynamics and Structure of Solids, Nat. Bur. Stands. 301, 475-537 (1969)
- [206] Wada, Y; Hotta, Y; Suzuki, R.: J. Polym. Sci, Part C 23, 583-595 (1968)
- [207] Steinau, U.-J.; Tanneberger, H.: Acta Polymerica 36, 3, 138 (1985)
- [208] Lamberti, G.; Brucato, V.: J. Polymer Science, Part B, Polymer Physics 41, 998-1008 (2003)
- [209] Hashin, Z.; Shtrikman, S.: J. Mech. Phys. Solids 11, 127 (1963)
- [210] Gray, R. W.; McCrum, N. G.: J. Polym. Sci. A-2, 7, 1329 (1969)
- [211] Takayanagi, M.; Uemura, S.; Minami, S.: J. Polym. Sci. Part C 5, 113 (1964)
- [212] Budiansky, J.: Mech. Phys. Solids 13, 223 (1965)
- [213] Kerner, E. H.: Proc. Phys. Soc. 69B, 808 (1956)
- [214] Tsai, S. W.; Halpin, J. C.; Pagano, N. J.: Composite Materials Workshop, Technomic, Stamford, Conn. (1968)
- [215] v. Falkai, B.: Makromolekulare Chemie 41, 86 (1960)
- [216] Marker, L.; Hay, P. M.; Tilley, G. P.; Early, R. M.; Sweeting, O. J.: J. Polym. Sci. 38, 33 (1959)
- [217] Magill, J. H.: Polymer 3, 35 (1962)
- [218] Pan, R.; Varma, M.; Wunderlich, B.: J. Thermal Anal. 35, 955 (1989)

Danksagung

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. I. Alig für die Aufnahme als Doktorand am Deutschen Kunststoff-Institut und seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Darüber hinaus sei Herrn Prof. Dr. Stühn für die Übernahme des Koreferats gedankt.

Bei Herrn Dr. Lellinger möchte ich mich ganz herzlich für die gute Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen bedanken sowie für die Einweisung in die Ultraschallmesstechnik.

Auch Herrn Amberg danke ich für die gute Zusammenarbeit und Hilfestellung.

Abschließend möchte ich allen weiteren Mitarbeitern des Deutschen Kunststoff-Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danken.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

Name: Alexander Ohneiser

Geburtsdatum: 30. Dezember 1977

Geburtsort: Münchberg, Bayern

Familienstand: ledig

Ausbildung:

1988 – 1997	Gymnasium (Gymnasium Münchberg, Bayern)
10/1998 – 02/2006	Studium der Physik (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg)
02/2007 – 12/2010	Promotion an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Physik in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Kunststoff-Institut

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe und nur die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt wurden. Ich habe noch keinen Promotionsversuch unternommen.

A. Ohneiser

Darmstadt, 14.12.2010